

## DER PHYSIK UND CHEMIE.

## BAND CI.

## I. Ueber das Verhalten des Silberoxyds gegen andere Basen; von Heinr. Rose.

(Schluss.)

Kobaltoxyd<sup>1)</sup>.

**Schwefelsaures Kobaltoxyd.** — Wird feuchtes Silberoxyd mit einer nicht zu concentrirten Lösung von diesem Salze übergossen, so wird das braune Silberoxyd langsam schwarz, während die rothe Farbe der Flüssigkeit verschwindet. Schneller geschieht dies durchs Erwärmen. Die filtrirte Flüssigkeit enthält eine große Menge von Silberoxyd, aber

- 1) Es ist ein Uebelstand in der deutschen chemischen Nomenclatur, daß die verschiedenen Oxyde der Metalle nicht nach der in ihnen angenommenen atomistischen Zusammensetzung benannt, sondern die von ihnen mit dem Namen Oxydul bezeichnet werden, von deren Metallen ein höheres salzfähiges Oxyd bekannt ist, während man den Namen Oxyd für Oxydationsstufen wählt, deren Metalle entweder nur Eine salzfähige Base bilden, oder die höheren Oxydationsstufen der Oxydule sind.

Nach diesem Princip der Nomenclatur, das gewiß sehr unzuweckmäßig ist, da es auf die atomistische Zusammensetzung keine Rücksicht nimmt, und durch welche Oxyde von ganz verschiedenen Gruppen gleich benannt werden, müssen die salzfähigen Oxyde des Kobalts und des Nickels, denen die meisten deutschen Chemiker den Namen Oxydule beilegen, Oxyde genannt werden. Denn die höhere Oxydationsstufe des Nickels ist in keinem Falle eine salzfähige Base, und die des Kobalt, fast eben so wenig, denn sie bildet nicht ein einziges krystallinisches Salz mit irgend einer Säure. Es ist daher für jetzt noch zweckmäßig für diese Oxydationsstufen den Namen Superoxyd beizubehalten, welchen man überhaupt füglich den Oxyden beilegen kann, die durch Behandlung mit Chlorwasserstoff Chlor entwickeln. Dann kommt man doch nur in einem einzigen Falle in Verlegenheit, indem man die Oxydationsstufe  $\text{Mn}$  nicht Superoxyd des Mangans nennen darf, indem allgemein das Oxyd  $\text{Mn}$  so benannt wird.

kein Kobaltoxyd, wenn ersteres im Ueberschufs angewandt worden war.

Der unlösliche Rückstand ist so schwarz, wie der, welcher unter ähnlichen Verhältnissen durch schwefelsaures Manganoxydul und schwefelsaures Eisenoxydul entstanden ist. Im feuchten Zustande mit Chlorwasserstoffsäure übergossen, entwickelt er keinen Chlorgeruch, der aber deutlich obgleich nicht stark sich zeigt, wenn er nach dem Trocknen mit Chlorwasserstoffsäure behandelt wird. Die vom Chlorsilber abfiltrirte Flüssigkeit enthält Kobaltoxyd. Im getrockneten Zustande mit verdünnter Salpetersäure übergossen bleibt anfangs ein Pulver von ähnlicher Farbe wie die der Verbindung ungelöst zurück, während die Säure die Farbe einer Kobaltoxydlösung annimmt. Nach einiger Zeit löst sich aber Alles auf, ohne daß eine Gasentwicklung bemerkt werden kann.

Um die Verbindung rein zu erhalten, wurde Silberoxyd mit einem Ueberschufs von schwefelsaurem Kobaltoxyd sowohl bei gewöhnlicher Temperatur als auch bei erhöhter behandelt. Die auf erstere Weise erhaltene Verbindung wurde mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur, die andere mit heißem Wasser ausgewaschen.

Die Substanz auf diese Weise erhalten enthält etwas Schwefelsäure, die nicht durch Auswaschen zu trennen ist. Diefs ist der Fall, sowohl bei der, die bei gewöhnlicher Temperatur als auch bei der, welche bei erhöhter Temperatur behandelt worden ist.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

	I	Sauerstoff.	II.	Sauerstoff.
Silberoxyd	69,63	4,80	69,54	4,80
Kobaltoxyd	26,71	5,70	25,55	5,45
Schwefelsäure	2,41	1,44	2,26	1,35
	<u>98,75.</u>		<u>97,35.</u>	

Die Verbindung I war bei der Bildung erwärmt, und darauf mit heißem Wasser ausgewaschen worden. Die Verbindung II war bei gewöhnlicher Temperatur erzeugt und mit kaltem Wasser ausgewaschen worden.

Bei der Analyse I war, nachdem aus der salpetersauren Lösung das Silberoxyd als Chlorsilber abgeschieden, das Kobaltoxyd durch Kalihydrat gefällt, und vermittelt Wasserstoffgas reducirt worden. Bei der Analyse II hingegen wurde das durch Kalihydrat gefällte Kobaltoxyd durch ein kleines Gebläse einer starken Rothgluth (nicht Weißgluth) ausgesetzt, und dann schnell vermittelt des Gebläses ein kalter Luftstrom auf den Platintiegel geblasen, so daß er möglichst schnell erkaltete. Bei Wiederholung dieses Versuchs blieb das Gewicht des Oxyds ganz unverändert. Als das auf diese Weise geglühte Oxyd durch Wasserstoffgas reducirt wurde, gab es genau die nach der Berechnung darin enthaltene Menge von Metall. Es ist also möglich, das Kobaltoxyd, wenn man es nach dem Glühen sehr schnell erkalten läßt, rein und frei von Superoxyd zu erhalten.

Das Fehlende bei der Analyse besteht in Wasser.

In der Verbindung ist offenbar eine Einmischung von einem unlöslichen basisch-schwefelsauren Kobaltoxyd enthalten. Nehmen wir an, dieses basisch schwefelsaure Kobaltoxyd wäre von der Zusammensetzung  $\text{Co}^2\text{S}$ , und ziehen wir daher  $\frac{2}{3}$  des Sauerstoffgehalts der Schwefelsäure von dem des Kobaltoxyds ab, so enthalten Silberoxyd und Kobaltoxyd gleiche Mengen von Sauerstoff, und die Zusammensetzung der Verbindung könnte durch  $\text{Co} + \text{Ag}$  ausgedrückt werden. Da aber offenbar, wie aus dem Verhalten derselben gegen Chlorwasserstoffsäure hervorgeht, in derselben Kobaltsuperoxyd enthalten seyn muß, und wir aus Analogie mit den entsprechenden Mangan- und Eisenverbindungen Silberoxydul darin annehmen müssen, so ist die Zusammensetzung der Verbindung  $\text{Ag}^4\text{O} + \text{Co}$ .

Wird eine Lösung von schwefelsaurem Kobaltoxyd mit feuchtem kohlensaurem Silberoxyd behandelt, so findet innerhalb 48 Stunden keine Veränderung statt. Die Lösung entfärbt sich nicht, und nimmt nur so viel Silberoxyd auf als kohlensaures Silberoxyd auch im Wasser löslich ist.

Nach dem Auswaschen enthält das kohlensaure Silberoxyd kein Kobaltoxyd.

Die Verbindung von Kobaltsuperoxyd mit Silberoxyd scheint wesentlich immer von derselben Zusammensetzung zu seyn, wenn sie auch auf verschiedene Weise dargestellt worden ist. Vermischt man Lösungen von schwefelsaurem Kobaltoxyd und salpetersaurem Silberoxyd und fügt dann ein wenig Ammoniak hinzu, so erhält man zuerst einen blaugrünlichen Niederschlag wie in einer Kobaltoxydlösung durch wenig Ammoniak allein; derselbe wird aber mit der Zeit ganz schwarz und in Kobaltsuperoxyd-Silberoxydul verwandelt.

Diese Umwandlung erfolgt jedenfalls weit langsamer, als unter ähnlichen Verhältnissen bei den Lösungen des Eisenoxyduls und des Manganoxyduls.

Es wurde die Flüssigkeit, welche von der Verbindung I abfiltrirt worden, und welche Silberoxyd und Kobaltoxyd im schwefelsauren Zustande enthielt mit etwas Ammoniak versetzt, und als der Niederschlag vollkommen schwarz geworden war, wurde derselbe mit kaltem Wasser ausgewaschen. Er bestand aus:

Silberoxyd	72,00	4,97
Kobaltoxyd	26,08	5,56
	<u>98,08</u>	

Die Verbindung war rein von Schwefelsäure, aber sie enthielt etwas überschüssiges Kobaltoxyd, sonst hatte sie wohl wesentlich die Zusammensetzung  $\text{Ag}^+\text{O} + \ddot{\text{Co}}$ . Das Fehlende bestand in Wasser.

Die Neigung des Kobaltoxyds sich auf Kosten des Silberoxyds in ein höheres Oxyd zu verwandeln, ist, wie sich aus den beschriebenen Versuchen ergibt, eine weit geringere als die des Manganoxyduls <sup>1)</sup>.

- 1) Ueberschauen wir die verschiedenen untersuchten Verbindungen, welche das Silberoxydul mit dem Manganoxyd, mit dem Eisenoxyd und mit dem Kobaltsuperoxyd bildet, den drei höheren Oxydationsstufen, mit welchem es sich vorzugsweise verbindet, so sind diese folgende:



## Nickeloxyd.

*Schwefelsaures Nickeloxyd.* — Die Lösung des Salzes wird bei gewöhnlicher Temperatur durch Silberoxyd in langer Zeit nicht verändert, und behält wohl acht Tage hindurch ihre grüne Farbe, obgleich ziemlich viel Silberoxyd aufgelöst und Nickeloxyd gefällt wird. Das Nickeloxyd ist also nur zum Theil bei gewöhnlicher Temperatur durch Silberoxyd fällbar.

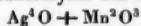
Durchs Kochen wird durch Silberoxyd aus der Lösung des Salzes so viel Nickeloxyd gefällt, dafs die filtrirte Lösung farblos erscheint. Sie enthält aber immer noch hartnäckig etwas Nickeloxyd gelöst, das auch durch längeres Kochen nicht gefällt werden konnte.

Wenn eine Lösung von schwefelsaurem Nickeloxyd sehr lange bei gewöhnlicher Temperatur mit Silberoxyd in Berührung gelassen wird, so fängt endlich eine geringe Menge eines schwarzen Niederschlags an sich zu zeigen, der von einer ähnlichen Beschaffenheit seyn mufs wie der, der unter ähnlichen Verhältnissen, aber in weit kürzerer Zeit, durch Kobaltoxydlösung sich bildet. Also auch das Nickeloxyd hat eine, wie wohl außerordentlich schwache Neigung sich auf Kosten des Silberoxyds höher zu oxydiren.

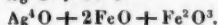
Kohlensaures Silberoxyd bringt in einer Lösung von schwefelsaurem Nickeloxyd bei gewöhnlicher Temperatur keine Veränderung hervor. Untersucht man nach einer Einwirkung von länger als 3 Tagen den ausgewaschenen unlöslichen Rückstand, so enthält er eine äußerst geringe Menge von Nickeloxyd.

Kocht man eine Lösung von schwefelsaurem Nickeloxyd mit kohlensaurem Silberoxyd, so bleibt sie lange grün, und

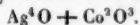
Silberoxydul mit Manganoxyd:



Silberoxydul mit Eisenoxyd:



Silberoxydul mit Kobaltsuperoxyd:



es wird ein längeres Kochen erfordert, um sie zu entfärben. Aber diese farblose Lösung enthält noch Nickeloxyd.

Werden Lösungen von schwefelsaurem Nickeloxyd und von salpetersaurem Silberoxyd gemischt, etwas Ammoniak hinzugefügt, und das Ganze erhitzt, so bleibt der entstandene Niederschlag lange grün, färbt sich indessen nach sehr langer Zeit schwarz.

#### Cadmiumoxyd.

*Schwefelsaures Cadmiumoxyd.* — Wird die Lösung des Salzes bei gewöhnlicher Temperatur mit Silberoxyd behandelt, so enthält nach einiger Zeit die filtrirte Lösung sehr viel Silberoxyd, aber wenigstens nach 24 Stunden ist das Cadmiumoxyd lange nicht vollständig durchs Silberoxyd niedergeschlagen worden. Das Cadmiumoxyd, das durch kohlensaure Baryterde so leicht aus seinen Lösungen ausgeschieden wird, gehört sonderbarer Weise zu den Oxyden, die durch Silberoxyd nur theilweise, und vielleicht erst nach sehr langer Zeit vollständig gefällt werden können.

Wird die Lösung des schwefelsauren Cadmiumoxyds mit Silberoxyd gekocht, so wird aber erst nach längerem Kochen das Cadmiumoxyd vollständig gefällt.

#### Zinkoxyd.

*Schwefelsaures Zinkoxyd.* — Durch Silberoxyd wird aus der Lösung des Salzes das Zinkoxyd schon bei gewöhnlicher Temperatur gänzlich gefällt, und die filtrirte Flüssigkeit enthält daher sehr viel Silberoxyd gelöst.

Durch kohlensaures Silberoxyd hingegen wird die Lösung des Salzes bei gewöhnlicher Temperatur nicht zersetzt. Die vom unlöslichen Rückstand filtrirte Flüssigkeit giebt indessen mit Chlorwasserstoffsäure eine ziemlich starke Opalisirung, so daß wohl etwas von einem löslichen basischen Zinkoxydsalze entstanden seyn mußte.

Wird eine Lösung von schwefelsaurem Zinkoxyd mit einem Ueberschuß von kohlensaurem Silberoxyd hinlängliche Zeit gekocht, so kann dadurch die ganze Menge des Zinkoxyds gefällt werden.

Zwischen Zinkoxyd und Silberoxyd findet eine Verwandtschaft statt, aber es scheint schwer zu seyn, Verbindungen von beiden Oxyden nach einfachen bestimmten Verhältnissen darzustellen. Ich vermischte Lösungen von salpetersaurem Silberoxyd und von salpetersaurem Zinkoxyd, und setzte bei gewöhnlicher Temperatur einen grossen Ueberschufs von Kalihydrat hinzu. Dessen ungeachtet enthielt die filtrirte Flüssigkeit kein Zinkoxyd aufgelöst; der Niederschlag, der durch die Länge der Zeit schwarz wurde, bestand aus Zinkoxyd und Silberoxyd. Dasselbe Resultat erhielt ich, als die Lösungen mit einander gekocht wurden.

Es wurde ferner zu einer Lösung von schwefelsaurem Zinkoxyd bei gewöhnlicher Temperatur ein Uebermaafs von Kalihydrat hinzugefügt, so dafs alles Zinkoxyd vollständig aufgelöst wurde. In diese Lösung wurde salpetersaures Silberoxyd gebracht, wodurch ein Niederschlag entstand, der minder braun war, als reines Silberoxyd. Es war nur so viel davon hinzugefügt worden, dafs in der abfiltrirten Flüssigkeit noch sehr viel Zinkoxyd und Kalihydrat gelöst war. Die Fällung, mit kaltem Wasser ausgewaschen, und bei 100° C. getrocknet hatte folgende Zusammensetzung:

		Sauerstoff.
Silberoxyd	80,05	5,52
Zinkoxyd	7,15	1,41
Kali	0,79	0,13
Wasser	12,01	10,675
	<u>100,00.</u>	

Es ist dieß vielleicht eine Verbindung von der Zusammensetzung  $\text{Zn} + 4\text{Ag} + 8\text{H}$ . — Durchs Glühen, wodurch die Verbindung weiß und metallisch glänzend wird, verliert sie 17,54 Proc. an Gewicht, was dem Wassergehalte und dem Sauerstoffgehalte des Silberoxyds entspricht.

In der vom untersuchten Niederschlag getrennten Flüssigkeit wurde von Neuem salpetersaures Silberoxyd hinzugefügt, aber nur so viel, dafs noch viel Zinkoxyd und Kalihydrat in der vom entstandenen Niederschlage getrennten Lösung aufgelöst blieb. Die Farbe dieser Fällung war

lichter, als die der ersten. Sie wurde mit kaltem Wasser ausgewaschen, doch konnte das Auswaschen nicht vollständig geschehen, da im Waschwascher sich etwas Silberoxyd löste. Bei 100° C. getrocknet hatte die Verbindung folgende Zusammensetzung:

		Sauerstoff.
Silberoxyd	63,39	4,37
Zinkoxyd	30,93	6,11
Kali	1,22	0,21
Wasser	4,46	3,96
	100,00.	

Durchs Glühen verlor die Verbindung 8,94 Proc. an Gewicht, was dem Wassergehalte und dem Sauerstoffgehalte des Silberoxyds entspricht. Bemerkenswerth ist der verschiedene Wassergehalt in beiden untersuchten Verbindungen. Derselbe ist übrigens mit einer nicht schwachen Verbindung gebunden; denn längere Zeit bei 150° erhitzt, verliert letztere Verbindung nur 0,6 Proc. an Gewicht.

Man ersieht aber aus diesen Resultaten, daß die Verbindung von Zinkoxyd und von Silberoxyd auf schwachen Verwandtschaften beruht, und daß beide Oxyde sich in vielen Verhältnissen mit einander verbinden können. Es ist auffallend, daß gerade die Verbindung, welche reicher an Zinkoxyd ist, aus einer Lösung gefällt wurde, welche weniger davon enthalten mußte, als die aus welcher eine an Zinkoxyd ärmere Fällung sich ausschied. Aber erstere Lösung war weit verdünnter und aus einer sehr verdünnten Lösung des Zinkoxyds in Kalihydrat hat dasselbe eine grofse Neigung sich auszuschcheiden, was augenblicklich durch Anwendung einer wenig erhöhten Temperatur geschieht.

Verbindungen von zwei salzfähigen Basen sind interessant, besonders wenn sie nach einem einfachen bestimmten Verhältnisse zusammengesetzt, und von krystallinischer Beschaffenheit sind. Man ist oft bei ihnen in Verlegenheit zu entscheiden, welchen von beiden Bestandtheilen man als den basischen betrachten soll. Schon die Löslichkeit einiger salzfähiger Oxyde, die als ziemlich starke Basen be-

kannt sind, in den Hydraten der Alkalien war für mich immer früher eine nicht leicht rationell zu erklärende Thatsache, so lange die atomistische Zusammensetzung der Alkalien mit der des Zinkoxyds und des Bleioxyds als dieselbe angenommen wurde.

Jetzt aber, da man wohl mit großer Sicherheit behaupten kann, daß die Alkalien und das Silberoxyd in einem Atom zwei Atome und nicht ein Atom des Metalls enthalten, und dadurch wesentlich in ihrer atomistischen Zusammensetzung von den in Alkalihydraten löslichen Oxyden verschieden sind, verlieren die Thatsachen das Auffallende.

#### Bleioxyd.

*Chlorblei.* — Die Auflösung desselben wird durch Silberoxyd bei gewöhnlicher Temperatur vollständig gefällt. Die filtrirte Flüssigkeit giebt mit Chlorwasserstoffsäure eine so geringe Opalisirung, wie sie auch durch reines Silberoxyd, das man mit Wasser behandelt, erzeugt wird.

Auch durch kohlen-saures Silberoxyd wird das Chlorblei aus seiner Lösung gänzlich gefällt. Die filtrirte Flüssigkeit enthält weder Silber — noch Bleioxyd.

*Salpetersaures Bleioxyd.* — Wird die Lösung des Salzes mit feuchtem Silberoxyd bei gewöhnlicher Temperatur behandelt, so wird das Silberoxyd nach mehreren Tagen ganz schwarz, auch wenn das Sonnenlicht davon abgehalten wird. Der ausgewaschene Niederschlag enthält in beiden Fällen Silberoxyd und Bleioxyd, aber aus der Lösung ist nicht die ganze Menge von letzterem Oxyde gefällt worden, wenn auch ein großer Ueberschuß von Silberoxyd angewandt und die Digestion sowohl bei gewöhnlicher Temperatur, als auch bei erhöhter und bei oft erneuertem Kochen sehr lange fortgesetzt wird. Die filtrirte Flüssigkeit, welche an der Luft durch den Einfluß der Kohlensäure sich etwas weißlich trübt, enthält bedeutende Mengen sowohl von Bleioxyd als auch von Silberoxyd. — Das Silberoxyd kann daher das Bleioxyd aus seinen Lösungen nur theilweise fällen.

Auch wenn Lösungen von salpetersaurem Bleioxyd und von salpetersaurem Silberoxyd gemischt mit feuchtem Silberoxyd digerirt werden, so wird das Bleioxyd nicht gänzlich, sondern nur theilweise gefällt.

Es bildet sich bei diesen Versuchen kein basisches Bleioxydsalz, denn der unlösliche Rückstand enthält nach dem Auswaschen keine Salpetersäure.

Dagegen wird durch kohlen-saures Silberoxyd das Bleioxyd aus seiner salpetersauren Lösung bei gewöhnlicher Temperatur gänzlich gefällt. Die vom unlöslichen Rückstand filtrirte Flüssigkeit enthält nur Silberoxyd aber kein Bleioxyd.

*Essigs-saures Bleioxyd.* — Dasselbe verhält sich gegen Silberoxyd wie das salpetersaure Bleioxyd. Schon bei gewöhnlicher Temperatur wird das Silberoxyd nach einiger Zeit schwarz. Aber sowohl das Ungelöste als auch die davon filtrirte Flüssigkeit enthalten Bleioxyd und Silberoxyd, so dafs es nicht möglich ist, das Bleioxyd gänzlich aus den Lösungen seiner Salze durch Silberoxyd zu fällen.

Es ist wahrscheinlich, dafs das Schwarzwerden des aus Bleioxyd und Silberoxyd bestehenden Rückstands auf einer Bildung von Silberoxydul und von Bleisuperoxyd beruht.

Zwischen Bleioxyd und Silberoxyd findet eine ähnliche Verwandtschaft statt, wie zwischen Zinkoxyd und Silberoxyd. Schon vor längerer Zeit hat Wöhler die Verbindung beider Oxyde beschrieben<sup>1)</sup>. Er erhielt sie, als er die Lösung eines Bleioxydsalzes mit der eines Silberoxydsalzes vermischte, und dann Kalihydrat hinzufügte.

Um zu sehen, ob die Verbindung immer von derselben Zusammensetzung erhalten werden könne, wurde auf ähnliche Weise wie bei der Zinkoxydverbindung verfahren. Eine Lösung von salpetersaurem Bleioxyd wurde bei gewöhnlicher Temperatur mit so viel Kalihydrat versetzt, dafs das Bleioxyd vollständig gelöst wurde, und dann eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd hinzugefügt, so aber, dafs in der getrennten Flüssigkeit noch viel Bleioxyd und

1) Pogg. Ann. Bd. 41, S. 344.

Kali aufgelöst blieb. Der entstandene gelbe Niederschlag hat eine Neigung auch beim Ausschluss des Lichts auf der Oberfläche schwärzlich zu werden. Mit kaltem Wasser ausgewaschen und bei 100° getrocknet, erlitt er durchs Glühen einen Gewichtsverlust von 4 Proc. die Zusammensetzung war.

		Sauerstoff.
Silberoxyd	47,79	3,296
Bleioxyd	49,45	3,545
Kali und Wasser	2,76	
	<u>100,00.</u>	

Es nähert sich diese Verbindung also sehr einer aus gleichen Atomen beider Oxyde bestehend. — Die vom ersten Niederschlage getrennte Flüssigkeit gemeinschaftlich mit der grossen Menge des Waschwassers wurde wiederum mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt, so aber, dafs in der filtrirten Flüssigkeit noch Bleioxyd und Kali enthalten waren. Bei 100° getrocknet hatte der mit kaltem Wasser ausgewaschene Niederschlag folgende Zusammensetzung:

		Sauerstoff.
Silberoxyd	49,44	3,41
Bleioxyd	48,06	3,44
Kali und Wasser	2,50	
	<u>100,00.</u>	

Die Verbindung entspricht noch besser einer aus gleichen Atomen von Silberoxyd und von Bleioxyd zusammengesetzten als die vorige. — Als nun die von dem zweiten Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit mit dem Waschwasser von Neuem mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt, und eine so grosse Menge davon hinzugesetzt wurde, dafs endlich kein Bleioxyd in der vom Niederschlage getrennten Flüssigkeit enthalten war, fiel noch ein gelber Niederschlag, der sich indessen mit einer geringen Menge von braunem Niederschlag bedeckte, welcher aus reinem Silberoxyd bestand und der leicht durch Abschlämmen von der gelben Fällung geschieden werden konnte. Diese bestand nach

dem Auswaschen mit kaltem Wasser und nachdem sie bei 100° getrocknet worden war aus:

		Sauerstoff.
Silberoxyd	72,04	4,97
Bleioxyd	19,72	1,41
Kali und Wasser	8,24	
	<u>100,00.</u>	

Diese Zusammensetzung weicht allerdings sehr von der der beiden andern Verbindungen ab. Während diese aus gleichen Atomen beider Oxyde bestehen, enthält jene gegen 2 Atome Bleioxyd 7 Atome Silberoxyd. Aber je nachdem in den Lösungen beider Oxyde das eine oder das andere vorwaltet, die Menge des angewandten Kalis größer oder geringer ist, und eine größere oder geringere Verdünnung stattfindet, mag die Zusammensetzung der Verbindung verschieden seyn, wenn sie auch von gelber Farbe ist. So bestand die von Wöhler dargestellte aus einem Atom Silberoxyd und aus zwei Atomen Bleioxyd.

#### Kupferoxyd.

*Kupferchlorid.* — Die Lösung des Salzes wird bei gewöhnlicher Temperatur durch Silberoxyd sogleich entfärbt. Die filtrirte Flüssigkeit enthält nur eine so geringe Spur von Silberoxyd, wie sie von Wasser aufgelöst wird. Der unlösliche Rückstand besteht aus Chlorsilber, Silberoxyd und Kupferoxydhydrat.

*Schwefelsaures Kupferoxyd.* — Aus der Lösung des Salzes wird das Kupferoxyd mit der größten Leichtigkeit durch Silberoxyd bei gewöhnlicher Temperatur niedergeschlagen, und es bildet sich eine Fällung, die durch das Kupferoxydhydrat sehr voluminös ist. Die filtrirte Flüssigkeit enthält kein Kupferoxyd.

Durch kohlenaures Silberoxyd wird das Kupferoxyd aus der schwefelsauren Lösung zwar auch gefällt, doch erst nach sehr langer Zeit. Anfangs tritt keine scheinbare Veränderung ein, und das kohlenaure Silberoxyd behält lange seine gelbe Farbe. Erst nach einigen Wochen entfärbt



sich die Flüssigkeit und enthält kein Kupferoxyd mehr aufgelöst. Der unlösliche ausgewaschene Rückstand enthält eine sehr geringe Menge von Schwefelsäure.

Wird hingegen eine Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd mit kohlensaurem Silberoxyd gekocht, so wird sie sogleich entfärbt, und nach dem Filtriren enthält sie kein Kupferoxyd mehr aufgelöst. Während des Kochens findet eine Entwicklung von Kohlensäure statt. Durch ferneres Kochen wird das gefällte Kupferoxydhydrat schwarz. Der unlösliche Rückstand ist schwer auszuwaschen, auch wenn das Auswaschen mit kochendem Wasser geschieht. Wenn endlich das Waschwasser keine Schwefelsäure mehr enthält, so ist auch in dem unlöslichen Rückstand nichts von dieser Säure vorhanden; es hat sich also kein unlösliches basisches schwefelsaures Kupferoxyd gebildet.

*Salpetersaures Kupferoxyd.* — Auch aus der Lösung dieses Salzes wird durch Silberoxyd das Kupferoxyd sehr leicht schon bei gewöhnlicher Temperatur niedergeschlagen.

Dieses Verhalten kann man zur Darstellung eines reinen salpetersauren Silberoxyds aus einem kupferhaltigen Silber mit vielem Vortheil benutzen. Enthält eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd nur geringe Mengen von Kupferoxyd, so ist bekanntlich die beste Methode sie davon zu reinigen die, daß man die Lösung zur Trockniß abdampft und die trockene Masse in einer Porcellanschale so lange schmelzt, bis das salpetersaure Kupferoxyd zerstört, das salpetersaure Silberoxyd aber noch unverändert geblieben ist; behandelt man dann die geschmolzene Masse mit Wasser, so löst diese das nicht zerstörte Salz auf, während Kupferoxyd ungelöst bleibt. Weit vortheilhafter ist es nun, die Lösung mit feuchtem Silberoxyd zu schütteln, wodurch das Kupferoxyd sogleich gefällt wird; nach dem Filtriren ist sie vollkommen rein von Kupferoxyd, so wie von anderen Oxyden, die durch Silberoxyd ausgeschieden werden, namentlich von Wismuthoxyd, das bisweilen in der salpetersauren Lösung mancher Münzen (in der der feinen hannöverschen Thaler) enthalten seyn kann. Man

vermeidet auf diese Weise das Abdampfen der Lösung zur Trockniss und das Schmelzen. Bei kleinen Verunreinigungen von Kupferoxyd ist ein Erwärmen gar nicht nothwendig; bei größeren Mengen ist es überhaupt vortheilhafter die Methode des Schmelzens anzuwenden; ebenso wenn die Lösung viel freie Säure enthält. Hat man aber größere Mengen von Kupferoxyd durch Silberoxyd gefällt, so ist ein Erhitzen vortheilhaft, weil dann das Kupferoxydhydrat den größten Theil seines Wassers verliert und leichter auszuwaschen ist. — Man sieht sehr leicht, daß man die gehörige Menge von Silberoxyd angewandt hat; die überstehende Flüssigkeit ist dann ganz farblos, und wird auch nicht bläulich, wenn einige Tropfen davon mit Ammoniak versetzt werden. Es ist nicht nöthig, ein ganz reines Silberoxyd anzuwenden; es kann bedeutende Mengen von Kupferoxyd enthalten, und dennoch seinen Zweck sehr gut erfüllen.

Will man aus einem sehr kupferhaltigen Silber eine Lösung von reinem salpetersauren Silberoxyd darstellen, so ist es nicht vortheilhaft die Lösung desselben in Salpetersäure unmittelbar mit Silberoxyd zu behandeln. Die saure Flüssigkeit würde zu viel davon erfordern. Am besten ist es, die Lösung in Salpetersäure zu einem Krystallbrei zu verwandeln, von welchem man die saure das meiste Kupferoxyd enthaltende Mutterlauge abtröpfeln läßt. Den Krystallbrei, der jedenfalls nur wenig salpetersaures Kupferoxyd enthält, behandelt man nach seiner Lösung in Wasser mit Silberoxyd; die saure Mutterlauge aber dampft man ab und scheidet aus der trocknen Masse das Kupfer durch Schmelzen ab.

Aus dem gefällten Kupferoxyd kann man das damit gemengte Silberoxyd gewinnen, wenn man dasselbe mit einer Lösung von salpetersaurem Kupferoxyd, oder mit einer salpetersauren Lösung von kupferhaltigem Silber in Berührung bringt<sup>1)</sup>.

1) Ich habe später gesehen, daß schon vor sehr langer Zeit Gay-Lussac vorgeschlagen hat, das Kupferoxyd durch Silberoxyd zu fällen (*Ann. de Chim.* Bd. 49, S. 27).

Durch kohlensaures Silberoxyd wird aus einer Lösung von salpetersaurem Kupferoxyd bei gewöhnlicher Temperatur das Kupferoxyd in langer Zeit nicht gefällt, und das kohlensaure Silberoxyd behält lange die ihm eigenthümliche Farbe. Nach und nach löst sich jedoch eine nicht unbedeutende Menge von Silberoxyd auf. Jedenfalls scheint das Silberoxyd in kürzerer Zeit bei gewöhnlicher Temperatur aus der schwefelsauren als aus der salpetersauren Lösung gefällt zu werden.

Die Thatsache, daß das Kupferoxyd und selbst das Zinkoxyd aus ihren Lösungen durch Silberoxyd gefällt werden können, zeigt unwidersprechlich, daß letzteres Oxyd eine andere atomistische Zusammensetzung haben müsse, als die beiden ersteren. Ich habe bei mannichfaltigen Gelegenheiten zu zeigen mich bemüht, daß die mehr oder minder basische Eigenschaft der verschiedenen Oxyde sowohl von der Zahl der Sauerstoffatome abhängig ist, als auch von der elektro-chemischen Natur der in den Oxyden enthaltenen Metalle selbst. Nun ist das Kupfer elektro-positiver als das Silber, und das Zink ist dies noch in einem bei weitem höheren Grade. Daher fallen beide Metalle im metallischen Zustande das Silber aus seinen Lösungen. Hätten Zinkoxyd und Kupferoxyd mit dem Silberoxyd eine gleiche atomistische Zusammensetzung, so müßten ersteren Oxyden stärkere basische Eigenschaften als dem Silberoxyd zukommen. Da dies aber nicht der Fall ist, so folgt daraus, daß Zinkoxyd und Kupferoxyd nicht eine gleiche atomistische Zusammensetzung mit dem Silberoxyd haben können.

#### Kupferoxydul.

Wird eine Lösung von schwefelsaurem Silberoxyd mit Kupferoxydul bei gewöhnlicher Temperatur in einer verstopften Flasche behandelt, so löst sich schwefelsaures Kupferoxyd auf, und es bildet sich eine schwarzgraue Masse, die sich durch diese Farbe von reinem reducirten Silber unterscheidet. Die bläuliche Lösung wurde abgossen,

durch eine Lösung von schwefelsaurem Silberoxyd ersetzt, und dies so lange fortgesetzt, bis kein Kupferoxyd mehr aufgelöst wurde.

Das graue Pulver bekommt durch Reiben Metallglanz. Verdünnte Schwefelsäure zieht aus demselben Kupferoxyd aus, und hinterläßt reines metallisches Silber von weißer Farbe. Ebenso verhält sich Essigsäure. Die essigsäure Kupferoxydlösung enthält Schwefelsäure.

Chlorwasserstoffsäure verhält sich ebenso. Dieselbe löst Kupferoxyd auf, und hinterläßt metallisches Silber, aus welchem, wenn es ausgewaschen worden, Ammoniak kein Chlorsilber auszieht.

In Salpetersäure löst sich die Verbindung unter Gasentwicklung vollständig auf. Die Lösung enthält Kupferoxyd, Silberoxyd und Schwefelsäure.

Der Niederschlag ist also eine Mischung von metallischem Silber und von einem im Wasser unlöslichen basischen schwefelsauren Kupferoxyd. Ein Atom Kupferoxydul und ein Atom schwefelsaures Silberoxyd zerfallen in ein Doppelatom metallisches Silber, in zwei Atome Kupferoxyd und in ein Atom Schwefelsäure. Das Kupferoxydul verhält sich also gegen die Silberlösung ebenso, wie sich eine mechanische Mischung von gleichen Atomgewichten von Kupferoxyd und metallischem Kupfer gegen dieselbe verhalten haben würde. Zwei Atome Kupferoxyd und ein Atom Schwefelsäure bilden eine nicht sehr bedeutende Menge von schwefelsaurem Kupferoxyd, das sich löst, während ein basisches Salz ungelöst zurückbleibt, das um so basischer ist, je länger das Ganze mit Wasser behandelt worden ist. Bei einer Untersuchung enthielt der unlösliche Rückstand gegen ein Doppelatom von metallischem Silber 1,8 Atome Kupferoxyd, die mit Schwefelsäure zu dem basischen Salze

$\text{Cu}^3 \text{S}^2$  verbunden waren. Die Analyse ergab:

Silber	51,75
Kupferoxyd	35,26
Schwefelsäure	8,11
Wasser	4,88
	<hr/> 100,00.

Wird Kupferoxydul durch eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd zersetzt, so bildet sich metallisches Silber und unlösliches basisch-salpetersaures Kupferoxyd, während salpetersaures Kupferoxyd sich auflöst. Der unlösliche Rückstand sieht etwas dunkler aus, als der, welcher unter ähnlichen Verhältnissen durch eine schwefelsaure Silberoxydlösung entsteht. Wird er mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, so löst sich neben dem Kupferoxyd begreiflicher Weise auch viel Silberoxyd auf.

#### Quecksilberoxyd.

*Quecksilberchlorid.* — Die Lösung des Salzes wird schon bei gewöhnlicher Temperatur gänzlich gefällt, so daß die filtrirte Flüssigkeit nur so geringe Spuren von Silberoxyd enthält, als von Wasser gelöst werden. Der ungelöste Rückstand enthält Chlorsilber, Quecksilberoxyd und das überschüssige Silberoxyd. Ob das Quecksilberoxyd darin als Oxychlorid enthalten ist, ist sehr wahrscheinlich, doch schwer zu entscheiden <sup>1)</sup>.

Wird in die Lösung des Quecksilberchlorids kohlen-saures Silberoxyd gebracht, so wird bei gewöhnlicher Temperatur das Salz unter starker Kohlensäure-Entwicklung ebenfalls gänzlich gefällt. Die filtrirte Flüssigkeit enthält indessen Spuren von Quecksilberoxyd.

*Salpetersaures Quecksilberoxyd.* — Um eine Lösung des Salzes zu erhalten, wurde dasselbe in verdünnter Salpetersäure gelöst. Wird in dieselbe etwas Silberoxyd gebracht, so bildet sich ein weißer, krystallinischer Niederschlag, ein Doppelsalz von salpetersaurem Quecksilberoxyd und von salpetersaurem Silberoxyd. Durch mehr hinzugefügtes Silberoxyd wird die Fällung gelb, und durch einen Ueberschuß braun. Es wird dadurch schon bei gewöhnlicher Temperatur die ganze Menge des Quecksilberoxyds gefällt, so daß die filtrirte Flüssigkeit nur so geringe Spuren davon enthält, als dasselbe im Wasser löslich ist.

*Schwefelsaures Quecksilberoxyd.* — Wird das Salz ver-

1) Pogg. Ann. Bd. 96, S. 555.

Poggendorff's Annal. Bd. CI.

mittelst verdünnter Schwefelsäure zu einer Lösung gebracht, und diese mit Silberoxyd in gewöhnlicher Temperatur behandelt, so wird durch das erste Zusetzen desselben basisch-schwefelsaures Quecksilberoxyd von gelber Farbe ausgeschieden. Durch grössere Mengen von Silberoxyd wird alles Quecksilberoxyd gefällt, und in der vom unlöslichen Rückstand getrennten Flüssigkeit ist nur schwefelsaures Silberoxyd enthalten.

Untersucht man aber den unlöslichen Rückstand, so findet man gewöhnlich in demselben noch etwas basisch-schwefelsaures Quecksilberoxyd, auch wenn ein großer Ueberschuss von Silberoxyd angewandt worden war. Nur durch eine sehr lange Einwirkung und fleissiges Umrühren kann man es dahin bringen, dass die letzten Spuren des basischen Salzes vollständig zersetzt werden.

Behandelt man aber das trockene basisch-schwefelsaure Quecksilberoxyd auch im sehr fein geriebenen Zustande mit feuchtem Silberoxyd, so wird zwar der grösste Theil davon bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt, ein kleiner Theil aber widersteht mit grosser Hartnäckigkeit der vollständigen Zersetzung. Diese findet erst vollkommen statt, wenn das Ganze gekocht wird.

Die durch Hülfe von verdünnter Schwefelsäure bewirkte Lösung von schwefelsaurem Quecksilberoxyd hat eine sehr grosse Neigung das basische gelbe Salz fallen zu lassen. Es geschieht dies schon durch bloßes Erhitzen; nach dem Erkalten löst sich das ausgeschiedene basische Salz nicht wieder auf. Fügt man die Lösung zu einer Lösung von schwefelsaurem Silberoxyd, so bildet sich schon bei gewöhnlicher Temperatur nach einiger Zeit das gelbe basische Salz; schneller geschieht dies freilich durch Erhitzen. Ebenso verhalten sich die Lösungen der neutralen schwefelsauren Alkalien. Es hat also das schwefelsaure Silberoxyd, wie letztere, eine Neigung, ein saures Salz zu bilden. Eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd erzeugt in der sauren Lösung des schwefelsauren Silberoxyds nur eine Fällung von schwefelsaurem Silberoxyd (nur durchs Ko-

chen entsteht das gelbe basische Salz, wie in der sauren Lösung des schwefelsauren Quecksilberoxyds allein).

#### Quecksilberoxydul.

*Quecksilberchlorür.* — Wird dasselbe im sehr fein zertheilten Zustande mit Silberoxyd und Wasser bei gewöhnlicher Temperatur behandelt, so bildet sich Chlorsilber. In der Flüssigkeit ist nichts enthalten. Chlorwasserstoffsäure löst aus dem Unlöslichen Quecksilberoxyd auf, das durch Kalihydrat gefällt werden kann. Als der Rückstand darauf mit Ammoniak behandelt wurde, wurde er schwarz; im Ammoniak löste sich viel Chlorsilber auf. Im Unge lösten konnten zwar durch die Lupe keine Kügelchen von metallischem Quecksilber erkannt werden, wurde dasselbe aber mit verdünnter Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur behandelt, so blieb das Chlorsilber, welches durch das Ammoniak noch nicht aufgelöst worden, zurück, und die salpetersaure Lösung gab mit Ammoniak einen schwarzen Niederschlag. Es war also das Quecksilberchlorür in Chlorsilber und in Quecksilberoxydul verwandelt worden, von welchem ein Theil durch die Einwirkung des Silberoxyds sich in Quecksilberoxyd und in Metall zerlegt hatte.

*Salpetersaures Quecksilberoxydul.* — Wird die Lösung des Salzes bei gewöhnlicher Temperatur mit feuchtem Silberoxyd behandelt, so wird dieses dadurch ganz schwarz. Die Lösung enthält viel salpetersaures Silberoxyd gelöst, aber das Quecksilberoxydul wird vollständig gefällt. Der ausgewaschene unlösliche Rückstand enthält Salpetersäure, sonst aber nur Silberoxyd und Quecksilberoxydul. Mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure behandelt blieb er lange grau, ohne dafs man Quecksilberkügelchen darin bemerken konnte.

Es ist auffallend, dafs das Quecksilberoxydul, das mit dem Silberoxyd unstreitig seine gleiche atomistische Zusammensetzung theilt, durch Silberoxyd gänzlich aus seiner Lösung in Salpetersäure gefällt werden kann, da Quecksilber elektro-positiver als Silber ist, wenn auch nicht sehr

bedeutend. Der Grund davon scheint der zu seyn, daß das Quecksilberoxydul nur zu einem sehr basischen Salze gefällt wird, und durch den Ueberschuß des Silberoxyds nicht wie zu erwarten ist, in Qxyd und in Metall zersetzt wird.

#### Goldchlorid.

Eine Lösung von Kaliumgoldchlorid bei gewöhnlicher Temperatur mit feuchtem Silberoxyd behandelt, wird sogleich entfärbt. Die Lösung enthält nur Kalihydrat, und der unlösliche Rückstand besteht aus überschüssigem Silberoxyd, Chlorsilber und aus Goldoxyd, das durch Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure sich löst, während das Chlorsilber ungelöst zurückbleibt.

Behandelt man die Kaliumgoldchloridlösung bei gewöhnlicher Temperatur mit kohlensaurem Silberoxyd, so bildet sich kohlensaures Kali, während kohlensaures Silberoxyd, Goldoxyd und Chlorsilber ungelöst zurückbleiben.

Da Goldoxyd in den Sauerstoffsäuren nicht löslich ist, so löst Salpetersäure aus dem unlöslichen Rückstande nur Silberoxyd auf. Chlorwasserstoffsäure löst dann das Goldoxyd auf, während Chlorsilber zurückbleibt.

#### Chromoxyd.

*Chromoxydalaun.* — Die kalt bereitete Lösung des Salzes wird durch Silberoxyd bei gewöhnlicher Temperatur sogleich entfärbt, und das Chromoxyd wird vollkommen gefällt.

Wird bei gewöhnlicher Temperatur die Lösung des Chromoxydalauns mit einem Uebermaafs von Kalihydrat versetzt, so daß das gefällte Chromoxyd sich vollständig wieder gelöst hat, und zu dieser Lösung salpetersaures Silberoxyd aber nur in solcher Menge hinzufügt, daß noch sehr viel freies Kali in der Lösung bleibt, so besteht der erzeugte Niederschlag nur aus Silberoxyd, der nur geringe Spuren von Chromoxyd enthalten kann. In der Lösung des Chromoxyds in Kali bildet sich aber Chromsäure.

Salp  
schu  
nich  
herv

II.

Zu  
dem  
geb  
bei A  
sche  
wen  
ker,  
und  
und  
unte  
gefü  
ganz  
mehr  
fend  
Mess  
Mitt  
entw

1) V  
di  
de  
2) I



## Wismuthoxyd.

*Salpetersaures Wismuthoxyd.* — Aus der mit Hülfe von Salpetersäure bewirkten Lösung des Salzes fällt ein Ueberschuss von Silberoxyd alles Wismuthoxyd. — Es gelang nicht eine Verbindung von Silberoxyd mit Wismuthoxyd hervorzubringen <sup>1)</sup>).

## II. Ueber die mechanische Theorie der Elektrolyse; von Dr. J. Bosscha in Leyden.

### §. 1. Einleitung.

**Zu** den merkwürdigsten Folgerungen, welche man aus dem Princip von der Erhaltung der Kräfte gezogen hat, gehören ohne Widerrede vor allem die Ansichten, die man bei Anwendung desselben auf die Erscheinungen der Volta'schen Elektricität erhalten hat. In der That hat diese Anwendung, schon angedeutet von dem ausgezeichneten Physiker, der dieß Princip zuerst in seiner ganzen Allgemeinheit und in den meisten seiner Folgerungen nachgewiesen hat <sup>2)</sup>, und darauf besonders von Thomson weiter entwickelt, unter anderem zur mechanischen Theorie der Elektrolyse geführt, welche, obwohl es schwer hält, schon jetzt ihre ganze Tragweite zu beurtheilen, wenigstens die Lösung mehrerer den Ursprung der Volta'schen Elektricität betreffender Probleme enthalten zu müssen scheint, und in der Messung der elektromotorischen Kräfte ein vortreffliches Mittel zur Bestimmung der bei chemischen Verbindungen entwickelten Wärmemenge kennen gelehrt hat. Die dar-

1) Von dem Verhalten des Silberoxyds gegen solche schwächere Säuren, die sich durch höhere Oxydation in stärkere verwandeln, wird in einem der nächsten Hefte die Rede seyn.

2) Helmholtz, über die Erhaltung der Kraft.

auf bezüglichen Abhandlungen des Hrn. Thomson stehen im *Phil. Magazine Ser. IV, T. II.* Allein, wie wichtig auch die von ihm erlangten Folgerungen zu seyn scheinen, so hat man doch noch keine Arbeiten unternommen, um sie experimentell zu prüfen oder ihre ganze Tragweite durch Anwendung auf besondere Fälle zu ermitteln<sup>1)</sup>).

In der gegenwärtigen Abhandlung beabsichtige ich einige dahin gehende Untersuchungen anzustellen. Ich werde zunächst versuchen, die mechanische Theorie der Elektrolyse experimentell zu prüfen, werde die ihr zu widersprechen scheinenden Versuche einiger Physiker erörtern und sie endlich anwenden auf einige Bestimmungen bekannter elektromotorischer Kräfte. Bringen wir in wenig Worten das Princip der Theorie in Erinnerung. In einer geschlossenen Säule muß die Summe der Spannkräfte oder der gewonnenen und verlorenen lebendigen Kräfte (wenn man die letzteren negativ gegen die ersteren nimmt) gleich Null seyn. In einer hydro-elektrischen Kette geben die entstehenden chemischen Verbindungen zu einem Verlust an chemischen Spannkraften Anlaß, das Umgekehrte findet statt bei den durch den Strom bewirkten Zersetzungen. Sey  $e$  die GröÙe der mechanischen Arbeit, welche durch die Verbindung eines Aequivalents einer Substanz mit einer andern geleistet werden kann, so hat man, falls  $a$  Aequivalente sich in der Zeiteinheit verbinden, als Maaf der Arbeit, welche die in der Zeit  $\tau$  stattfindenden chemischen Verbindungen leisten können, den Ausdruck

$$A = a e \tau.$$

Die bewirkten Zersetzungen repräsentiren eine gethane Arbeit, die ebenso ausgedrückt werden kann durch:

$$B = a_1 e_1 \tau.$$

- 1) Nachdem ich diese Zeilen geschrieben hatte, hat mich das fünfte Heft dieses Jahrgangs von Poggendorff's Annalen zum Theil widerlegt. In einer in diesem Heft veröffentlichten ausführlichen Arbeit giebt nämlich Hr. Dr. v. Quintus-Idilius eine erste Bestätigung des Thomson'schen Satzes, nach welchem die durch einen Strom von gegebener Kraft in einem Leiter von gekanntem Widerstand entwickelte Wärmemenge zu berechnen ist.

Der Unterschied dieser beiden Werthe ist die Arbeitsgröße, welche, für den Fall das  $A > B$ , in den übrigen Theilen des Schließungsbogens ausgetübt werden muß. Nimmt man die Gesamtheit aller chemischen Actionen, die in der Kette vor sich gehen, so kann man sie vorstellen durch:

$$\Sigma(A - B) = \tau \Sigma a e,$$

dabei in der Summe  $\Sigma a e$  diejenigen Glieder negativ genommen, die sich auf die Zersetzungen beziehen. Nach dem elektrolytischen Gesetze Faraday's ist der Werth  $a$  proportional der Stromstärke; gesetzt also, die Pole einer Säule seyen nur durch einen einzigen Leitdraht verbunden, wird  $a$  ein allen Gliedern gemeinschaftlicher Coëfficient seyn, der ersetzt werden kann durch

$$\alpha i$$

worin bezeichnet:  $i$  die Stromstärke und  $\alpha$  die Menge der durch die Einheit des Stromes in der Einheit der Zeit zersetzten oder verbundenen Substanz, deren Aequivalent zur Einheit genommen ist. Der Coëfficient  $\alpha$  ist also das elektro-chemische Aequivalent dieser Substanz. Man hat folglich

$$\Sigma(A - B) = \alpha i \tau \Sigma e.$$

Da nun der Strom keine andere mechanische Arbeit ausübt und als stationär vorausgesetzt ist, so muß die Arbeitsgröße, deren die ganze in der Kette entwickelte Wärme fähig ist, gleich seyn  $\Sigma(A - B)$ .

Nach dem Gesetz des Hrn. Lenz und des Hrn. Joule ist die Wärme, welche von einem Strom in gegebener Zeit entwickelt wird, proportional dem Quadrat der Stromstärke und dem Widerstand des Leiters. Die während der Zeit  $\tau$  in der Kette entwickelte Wärme ist also:

$$c = \beta i^2 r \tau,$$

wenn man bezeichnet durch  $r$  den Widerstand der Kette und durch  $\beta$  eine Constante, welche die durch die Einheit des Stromes während der Zeiteinheit in einem Leiter von der Einheit des Widerstandes entwickelte Wärmemenge

ausdrückt. Die von dieser Wärmemenge geleistete mechanische Arbeit wird ausgedrückt durch

$$T = \gamma c = \gamma \beta i^2 r \tau,$$

worin  $\gamma$  die Arbeit, deren die Wärme-Einheit fähig ist, d. h. das mechanische Aequivalent der Wärme repräsentirt.

Das Princip der Erhaltung der lebendigen Kräfte erfordert, daß man habe

$$\Sigma(A - B) = T,$$

oder

$$\alpha i \tau \Sigma e = \gamma \beta i^2 r \tau \dots (1).$$

Setzen wir  $\alpha \Sigma e = k$  und nehmen zur Einheit des Widerstandes denjenigen eines Leiters, in welchem die Einheit des Stromes während der Einheit der Zeit eine Wärmemenge entwickelt, welche der Arbeits-Einheit entspricht, so hat man

$$\gamma \beta = 1$$

und die Gleichung (1) wird

$$i k = i^2 r$$

oder

$$i = \frac{k}{r},$$

d. h. das wohl bekannte Ohm'sche Gesetz, in welchem die Bedeutung der Constante  $k$  sich ausgelegt befindet. In der That, nach den angewandten Bezeichnungen repräsentirt  $k$  die Arbeitsgröße, erzeugt von der Gesamtheit der chemischen Actionen, die in der Einheit der Zeit von der Einheit des Stromes bewerkstelligt werden.

Nimmt man als Einheiten der Länge, der Masse und der Zeit: das Millimeter, das Milligramm und die Sekunde, ferner als Einheit des Stromes die von Hrn. Weber vorgeschlagene, so findet sich der Widerstand gleichfalls bestimmt nach der von diesem Physiker angenommenen Einheit. In der That ist, nach den erwähnten Einheiten der Länge, der Masse und der Zeit, die Einheit der mechanischen Arbeit diejenige, die ein Milligramm um ein Millimeter hebt in einer Richtung, entgegengesetzt der einer

bewegenden Kraft, die der Einheit gleich ist, d. h. gleich  $\frac{1}{9811}$  der Resultante der Anziehung der Erde zu Leyden. Nun hat Hr. Thomson in seinem zweiten Satze bewiesen<sup>1)</sup>, daß die Einheit des Stromes in Hrn. Weber's Widerstands-Einheit eine Wärme entwickelt, die dieser Arbeits-Einheit fähig ist. Die Intensität  $i$  und der Widerstand  $r$  finden sich also in unsern Formeln bestimmt nach den Weber'schen Einheiten, und gleiches gilt von der elektromotorischen Kraft.

Daraus folgt:

»daß die elektromotorische Kraft einer geschlossenen Kette, gemessen nach den Weber'schen Einheiten, gleich ist der Arbeitsgröße, deren die Gesamtheit der chemischen Actionen fähig ist, welche durch die Einheit des Stromes in der Einheit der Zeit bewerkstelligt werden.«

Bezeichnet man also durch  $c$  die Wärmemenge, die durch die Verbindung eines Milligramms einer Substanz entwickelt wird, durch  $\alpha$  das elektro-chemische Aequivalent dieser Substanz in Milligrammen, durch  $\gamma$  das mechanische Wärme-Aequivalent, ausgedrückt in den hergebrachten Einheiten, so wird man, wenn die Bezeichnungen auf die Gesamtheit der stattfindenden chemischen Operationen ausgedehnt werden, haben:

$$\alpha \gamma c = k.$$

Kennt man drei dieser Werthe, so kann man den vierten berechnen. So kann man, wenn man die elektromotorische Kraft mißt, mittelst der bekannten Werthe  $\alpha$  und  $\gamma$  die Wärmemenge finden, welche bei der Verbindung und der Zersetzung einer bekannten Menge chemischer Substanzen entwickelt wird.

Von diesen Principien ausgehend hat Hr. Thomson, nach den Daten der Versuche des Hrn. Andrews über die bei chemischen Verbindungen erzeugte Wärme, die

1) *Phil. Mag. Ser. IV, T. II, p. 557.*

elektromotorische Kraft einer Daniell'schen Säule berechnet. Er hat das erhaltene Resultat verglichen mit der Zahl, die er fand, als er für die durch die chemischen Actionen der Daniell'schen Kette erzeugte Wärme den ihm von Hrn. Joule mitgetheilten Werth anwandte. Die Versuche, welche Hrn. Joule zu diesem Werthe führten, sind noch nicht veröffentlicht und Hr. Thomson konnte daher das Detail derselben, welches ihm selbst unbekannt zu seyn scheint, nicht angeben; indess hält er es für wahrscheinlich, daß dieser Werth durch Messung der elektromotorischen Kraft der Daniell'schen Kette erhalten worden sey. Kurz darauf hat Hr. Joule eine Abhandlung über die durch einige chemische Actionen erzeugte Wärme veröffentlicht<sup>1)</sup> und die Versuche, welche er beibringt, betreffen gerade die chemischen Actionen, welche in der Daniell'schen Kette vor sich gehen. Die Zahl endlich, welche Hr. Thomson als Resultat der Versuche des Hrn. Joule anführt, coincidirt sehr nahe mit der, welche sich aus den Versuchen des Hrn. Joule ergibt, und da dieser Physiker niemals Messungen zum Behufe der Bestimmung der elektromotorischen Kraft einer Daniell'schen Kette nach absolutem Maafs veröffentlicht hat, so ist mehr als wahrscheinlich, daß die zweite Rechnung des Hrn. Thomson gegründet ist auf Daten, die auf eine Weise analog der, welche die von Hrn. Andrews herstammenden Rechnungselemente geliefert hat<sup>2)</sup>, erhalten sind. Man kann daher die Uebereinstimmung der, beim Ausgang von beiden Daten, für die elektromotorische Kraft einer Daniell'schen Kette erhaltenen Zahlen nicht als Argument zu Gunsten der mechanischen Theorie der Elektrolyse gelten lassen. Die folgenden Versuche wurden in der Absicht angestellt, diese Theorie direct zu prüfen.

1) *Phil. Mag. Ser. IV, T. III, p.*

2) Weiterhin werden wir auf die theoretische Bedeutung der von Hrn. Joule angewandten Methode zurückkommen.

§. 2. Bestimmung der elektromotorischen Kraft einer Daniell'schen Kette nach absolutem Maafs.

Aus der Formel

$$i = \frac{k}{r}$$

geht hervor, dafs man, um die elektromotorische Kraft zu bestimmen,  $i$  und  $r$  in absolutem Maafse kennen mufs; die Intensität  $i$  kann mittelst einer Tangentenbussole gemessen werden, indem man die Tangente des vom Strom bewirkten Ablenkungswinkels, den Radius des kreisrunden Leiters und die Horizontal-Componente der erdmagnetischen Intensität bestimmt. Da ich indess nicht die nöthigen Mittel hatte, um diese letztere Constante genau zu bestimmen, so zog ich vor, die Zersetzung zu beobachten, die ein Strom hervorbrachte, dessen ablenkende Wirkung auf die Bussole gemessen wurde. Aus dieser Beobachtung leitet man, mittelst des von Hrn. Weber bestimmten elektro-chemischen Aequivalents des Wassers, die Constante her, mit welcher man die Tangente des Ablenkungswinkels multipliciren mufs, um die Intensität in absolutem Maafs zu erhalten.

Im physikalischen Cabinet der Leydner Universität befindet sich ein Widerstands-Etalon, bestehend aus einem gefirnissten Messingdraht, der schraubenförmig auf eine gefirnisste Röhre gewickelt und von einem Glascylinder umgeben ist. Die Enden des Drahtes sind an Kupferstücke gelöthet, in welchen man die Zuleitungsdrähte festschrauben kann. Dieser Etalon, welcher mit No. 3 bezeichnet ist, wurde vom Mechanikus Leyser in Leipzig erhalten, versehen mit dem Protokoll der Beobachtungen, durch welche er mit dem Etalon No. 2 des Hrn. Weber verglichen worden. Da der Widerstand dieses letzteren in absolutem Maafs bekannt ist, so ist auch No. 3 durch die ihn begleitenden Beobachtungen gegeben.

Die Berechnung dieser Beobachtungen gab für den Werth des Widerstandes, den wir für die Folge mit  $r$  bezeichnen werden:

$$r = 60717 \cdot 10^5 \frac{\text{Millimeter}}{\text{Sekunden}}.$$

Nachdem Intensität und Widerstand bekannt sind, reducirt sich die Messung der elektromotorischen Kraft auf die Anwendung der bekannten, sich aus der Ohm'schen Formel ergebenden Verfahrensarten.

Diese Versuche wurden auf folgende Weise angestellt. In den Kreis einer einfachen Daniell'schen Kette brachte man eine von Hrn. Ruhmkorff construirte Tangentenbussole, versehen mit einem in halbe Grade getheilten Kreise, welcher Bogen von 8' zu schätzen erlaubte. Die Ebene des Leitkreises wurde so gestellt, daß die Ablenkungen, welche Ströme von gleicher Intensität und entgegengesetzter Richtung hervorbrachten, beinahe gleich waren. Nach Schließung der Kette, zeichnete man die Ablenkung auf, indem man aus vier, an beiden Enden der Nadel gemachten Ablesungen das Mittel nahm. Auf gleiche Weise notirte man die Ablenkung der Nadel, nachdem der Strom umgekehrt worden; endlich wiederholte man die erste Bestimmung.

Die Mittel der in diesen drei Fällen gemachten Ablesungen mit  $a$ ,  $b$ ,  $c$  bezeichnend, nahm man:

$$v = \frac{1}{2} [b + \frac{1}{2}(a + c)]$$

als mittlere Ablenkung des Stromes.

Man hat also, wenn  $R$  den Widerstand der Kette und  $k$  die elektromotorische Kraft bezeichnet:

$$\frac{k}{R} = c \operatorname{tang} v$$

Hierauf schaltete man den Etalon No. 3 in die Kette ein und bestimmte die Ablenkung  $v_1$  auf ähnliche Weise. Aus dieser Beobachtung ergab sich:

$$\frac{k}{R+r} = c \operatorname{tang} . v_1$$

und dieses mit dem Vorhergehenden combinirend, findet man:

$$k = \frac{\operatorname{tg} v . \operatorname{tg} v_1}{\operatorname{tg} v - \operatorname{tg} v_1} . cr.$$

Diese Bestimmungen wurden an drei verschiedenen Tagen mit derselben Daniell'schen Kette  $A$  gemacht. End-



lich wurden dieselben Versuche mit einer Kette *B* von anderer Construction angestellt.

Es wurden folgende Zahlen erhalten:

Kette *A*.

Reihe I.

$$\begin{array}{l} v = 11^{\circ} 54',20 \\ v_1 = 7 \quad 6',90 \\ v = 11 \quad 54',00 \\ v_1 = 7 \quad 6',20 \end{array} \left\{ \begin{array}{l} \text{Mittel.} \\ v = 11^{\circ} 54',1 \\ v_1 = 7 \quad 6',55 \end{array} \right.$$

Reihe II.

$$\begin{array}{l} v = 11^{\circ} 40',12 \\ v_1 = 7 \quad 3',00 \\ v = 11 \quad 40',50 \\ v_1 = 7 \quad 3',00 \\ v = 11 \quad 43',50 \end{array} \left\{ \begin{array}{l} v = 11^{\circ} 41',37 \\ v_1 = 7 \quad 3',00 \end{array} \right.$$

Reihe III.

$$\begin{array}{l} v_1 = 6^{\circ} 47',40 \\ v_2 = 11 \quad 8',40 \\ v_3 = 11 \quad 29',20 \\ v_2 = 11 \quad 17',20 \\ v_3 = 11 \quad 26',60 \\ v_4 = 16 \quad 48',70 \\ v_2 = 11 \quad 27',30 \\ v_3 = 11 \quad 33',50 \\ v_1 = 6 \quad 58',10 \end{array} \left\{ \begin{array}{l} v_1 = 6^{\circ} 52',75 \\ v_2 = 11 \quad 17',63 \\ v_3 = 11 \quad 29',73 \\ v_4 = 16 \quad 48',7 \end{array} \right.$$

Die letzte Reihe wurde in einer etwas anderen Weise als die übrigen ausgeführt.  $v_1$  ist die Ablenkung als der Strom durch den Leiter  $r$  und einen anderen  $a$  ging;  $v_2$  die Ablenkung, nachdem  $r$  fortgenommen worden;  $v_3$  die Ablenkung, als man  $a$  durch  $r$  ersetzt hatte, und endlich  $v_4$  die Ablenkung, als der Strom sich zwischen beiden Leitern theilte.

Man hat also:

$$\begin{array}{ll} \operatorname{ctg} v_1 = \frac{k}{R+r+a}; & \operatorname{ctg} v_4 = \frac{k(r+a)}{Rr+Ra+ra} \\ \operatorname{ctg} v_2 = \frac{k}{R+a}; & \operatorname{ctg} v_3 = \frac{k}{R+r}, \end{array}$$

woraus:

$$\frac{r}{a} = \frac{\lg v_3 (\lg v_2 - \lg v_1)}{\lg v_2 (\lg v_3 - \lg v_1)}$$

$$\frac{r}{a} = \sqrt{\frac{\lg v_2 (\lg v_4 - \lg v_3)}{\lg v_3 (\lg v_4 - \lg v_2)}}$$

Mit dem Mittel dieser beiden Werthe von  $a$  kann man  $R$  und  $k$  berechnen.

Element  $B$ .

Reihe IV.

$$\left. \begin{array}{l} v_1 = 6^\circ 37',90 \\ v = 10 48',37 \\ v_1 = 6 56',62 \\ v = 11 13',50 \end{array} \right\} \begin{array}{l} v_1 = 6^\circ 47',26 \\ v = 11 0',93 \end{array}$$

Reihe V.

$$\left. \begin{array}{l} v = 10^\circ 21',00 \\ v_1 = 6 36',00 \\ v = 10 37',75 \end{array} \right\} \begin{array}{l} v = 10^\circ 29',37 \\ v_1 = 6 36' \end{array}$$

Reihe VI.

$$\left. \begin{array}{l} v = 11^\circ 0',75 \\ v_1 = 6 50',62 \\ v = 11 7',12 \\ v_1 = 6 52',87 \\ v = 11 10',12 \end{array} \right\} \begin{array}{l} v = 11^\circ 6',0 \\ v_1 = 6 51',75 \end{array}$$

Da das Verhältniß zwischen dem halben Abstand der Pole der Magnetenadel und dem Radius des Kreises der Bussole gleich 0,0736 war, so hielt ich es für nöthig eine Berichtigung anzubringen, um dem Mangel an Proportionalität zwischen den Intensitäten des Stroms und den Tangenten der Ablenkung abzuweichen. Zu dem Ende wandte ich die von Hrn. Bravais gefundene allgemeine Formel an<sup>1)</sup>, darin  $D$ , den Abstand des Mittelpunktes der Nadel vom Mittelpunkt des Leitkreises, gleich 0 setzend. Die Bravais'sche Formel wird alsdann:

$$J = c \left( 1 - \frac{3}{4} \alpha^2 + \frac{15}{4} \alpha^2 \sin^2 \vartheta \right) \lg \vartheta$$

worin  $\alpha$  das Verhältniß zwischen dem halben Abstand der

1) Pogg. Ann. Bd. LXXXVIII, S. 446.

Pole und dem Radius des Kreises. Zur Erleichterung der Rechnungen entwarf ich zuvor die folgende Berichtigungs-  
tafel, welche für Intervalle von 5 Grad den Logarithmen  
des Coëfficienten

$$1 - \frac{3}{4}\alpha^2 + \frac{15}{4}\alpha^2 \sin^2 \vartheta$$

giebt, den man dem der beobachteten Tangente hinzu-  
fügen muß, um den Logarithmen der berichtigten Tangente  
zu erhalten<sup>1)</sup>.

- 1) In dem Raisonement, welches zu der Bravais'schen Formel führt, nimmt man an, der Leitkreis sey linear oder habe keine merkliche Breite. Da dieses aber bei den meisten Bussolen und auch bei der, die ich anwandte, nicht der Fall ist, so wollte ich untersuchen, was aus der Formel werde, wenn man die Breite mit in Rechnung zieht. Zu dem Ende muß man die allgemeine Formel des Hrn. Bravais mit  $d$ .  $D$  multipliciren, und zwischen den Gränzen  $+b$  und  $-b$  integriren, wenn  $2b$  die Breite des Kreises ist. Dividirt man darauf durch  $2b$ , so findet man:

$$i = \frac{M}{2\pi} \cdot \lg \vartheta \left\{ \frac{5R^2 + 2b^2 + 12l^2}{8R^2} \sqrt{R^2 + b^2} \right. \\ \left. + \frac{3}{8}(1 + 6l^2) \frac{1}{2b} \log \frac{b + \sqrt{R^2 + b^2}}{-b + \sqrt{R^2 + b^2}} \right. \\ \left. + \frac{15}{4}\alpha^2 \sin^2 \vartheta \left( \frac{3R^2}{2b} \log \frac{b + \sqrt{R^2 + b^2}}{-b + \sqrt{R^2 + b^2}} - 2\sqrt{R^2 + b^2} \right) \right\}.$$

In dieser Formel bezeichnet  $M$  die horizontale Componente der erd-  
magnetischen Intensität,  $R$  den Radius des Kreises,  $l$  den halben Ab-  
stand der Pole, und  $\alpha$  das Verhältniß zwischen den beiden letzteren.

Die Berechnung des Coëfficienten des veränderlichen Gliedes  $\frac{15}{4}\alpha^2 \sin^2 \vartheta$   
gibt für folgende Werthe der halben Breite des Kreises die nachstehen-  
den Resultate:

Halbe Breite.	Coëfficient von $\frac{15}{4}\alpha^2 \sin^2 \vartheta$	Halbe Breite.	Coëfficient von $\frac{15}{4}\alpha^2 \sin^2 \vartheta$
0,0 $R$	+ 1,000	0,6 $R$	+ 0,509
0,1 $R$	+ 0,986	0,7 $R$	+ 0,351
0,2 $R$	+ 0,973	0,8 $R$	+ 0,181
0,3 $R$	+ 0,864	0,9 $R$	+ 0,006
0,4 $R$	+ 0,767	1,0 $R$	— 0,187
0,5 $R$	+ 0,646		

Aus dieser Tafel folgt, daß, so lange man die höheren Potenzen von  
 $\alpha$  als die zweite vernachlässigen darf, der Mangel an Proportionalität sich

Ablenkungs- winkel.	Log. d. Coëff.	Diff. für 1°.	Ablenkungs- winkel.	Log. d. Coëff.	
5°	9,99830		25°	9,99981	10,8
10	9,99850	4,0	30	0,00043	12,4
15	9,99883	6,6	35	0,00113	14,0
20	9,99927	8,8	40	0,00186	14,6

nicht zeigt in einer Bussole, deren Kreis oder deren Gesamtheit von kreisrunden Leitern eine Breite besitzt, die etwas mehr als 1,8 Mal so groß wie die Länge des Kreishalbmessers ist. Allein man ersieht leicht, daß man, um sich eines solchen Instrumentes zu bedienen, ein anderes Mittel zum Beobachten der Ablenkungen anwenden müsse. Das einfachste wäre: Spiegel, Fernrohr und Scale, wie sie bei den Magnetometern üblich sind, anzuwenden; allein da in diesem Falle die beobachteten Ablenkungen immer sehr klein sind, so würde die erwähnte Construction überflüssig. Diese Betrachtung reicht hin, wie mir scheint, um der oben gemachten Bemerkung alle practische Wichtigkeit zu rauben.

Was die Berichtigungstafel betrifft, so sieht man, daß der Coëfficient des veränderlichen Gliedes wenig von der Einheit abweicht für eine Breite von  $\frac{1}{2} R$ , welche noch größer ist als die bei der angewandten Bussole, und daß das constante Glied gleichfalls nur um eine sehr kleine Größe schwankt, die Breite des Kreises also keine merkliche Berichtigung für die Logarithmen der Tafel nöthig macht.

Ehe ich diese Note schließe muß ich noch eine Bemerkung über diesen Gegenstand machen. In den *Compt. rend. T. XXXV* hat Hr. Despretz Untersuchungen über die Tangentenbussole angestellt, durch welche er den Mangel an Proportionalität nachweisen will. In einer Note am Ende einer in den Bd. XCIII dieser Annalen eingerückten Abhandlung habe ich bewiesen, daß ein Fehler in der von Hrn. Despretz angewandten Methode den numerischen Daten, die er erhielt, alle Bedeutung raubt. Ich war daher überrascht, in der zweiten Lieferung der »Allgemeinen Encyclopädie der Physik«, in dem von Hrn. v. Feilitzsch redigirten Kapitel: *Ueber die Fernwirkungen des galvanischen Stroms*, eine detaillirte Discussion der Versuche des Hrn. Despretz zu finden. Es schien mir um so seltsamer, eine so günstige Beurtheilung der Arbeit des Hrn. Despretz anzutreffen, als der gerügte Fehler nicht der einzige ist, der sich darin befindet. In der That sagt Hr. Despretz, er habe die Beobachtungen nach dem berechnet, was er die vollständigere Formel der Tangentenbussole nennt, nämlich:

$$J = (1 + 3\alpha^2) \operatorname{tg} \varphi - \frac{1}{8} \alpha^2 \cdot \sin 2\varphi.$$

Vergleicht man diese Formel, die sich in der *Allgemeinen Encyclopädie* wiederfindet, mit der des Hrn. Bravais, so sieht man, daß sie nichts weniger als eine vollständigere Formel ist; sie steht sogar in

Vollzieht man die angedeuteten Rechnungen, so findet man für die erste Reihe:

$$k = 0,30326 . cr,$$

für die zweite:

$$k = 0,30590 . cr,$$

und für die dritte zunächst die beiden Werthe von  $\frac{r}{a}$

$$\frac{r}{a} = 0,97382$$

$$= 0,97362$$

$$\frac{r}{a} = 0,97372$$

Daraus ergibt sich für  $R$  der Werth 0,50054  $r$  und endlich:

$$k = 0,3076 . cr.$$

Das Element  $A$  giebt also für die elektromotorische Kraft die Werthe:

$$\text{I. } 0,30326 . cr$$

$$\text{II. } 0,30590 . cr$$

$$\text{III. } 0,30376 . cr$$

$$\text{Mittel } 0,30431 . cr$$

directem Widerspruch mit Hrn. Despretz's eigenen Beobachtungen, da er gefunden, daß die Intensitäten rascher als die Tangenten wachsen, während die von ihm aufgestellte Formel das Umgekehrte ausdrückt. Vielleicht, daß der Fehler der Formel in einem Druckfehler liegt, allein jedenfalls ist ungewiß, nach welcher Formel Hr. Despretz seine Versuche berechnet hat, weil, wie ich gefunden, die Berechnung nach Hrn. Bravais's Formel Resultate giebt, die auch von denen des Hrn. Despretz abweichen. Wie übrigens auch die von diesem Physiker angewandte Formel seyn mag, sobald nur der Sinn des von der Formel ausgedrückten Proportionalitäts-Mangels derselbe ist wie der aus seinen Beobachtungen hervorgehende, ist klar, daß die berechneten Ablenkungen nicht viel von den beobachteten abweichen können, weil das Verhältniß  $\alpha$  so bestimmt wurde, daß es den Beobachtungen bestmöglich genügte. Ich habe geglaubt, auf diesen Punkt zurückkommen zu müssen, weil der Werth, welchen man ohne Widerrede der Arbeit des Herrn v. Feilitzsch zuerkennen muß, und die Sorgfalt der Redaction der *Allgemeinen Encyclopädie*, die Bearbeitung der Artikel geschickten Händen anzuvertrauen, mir scheinen, leicht einen Fehler bestätigen zu können, der von einem viel berufenen Physiker begangen, und von einem anderen verdienstvollen übersehen worden ist.

und das Element *B*

IV.	0,30496 . cr
V.	0,30753 . cr
VI.	0,30992 . cr
Mittel	0,30747 . cr.

Nimmt man aus den für beide Elemente gefundenen Werthen das Mittel, so hat man:

$$k = 0,30589 . cr.$$

Ein Fehler in der Ablesung giebt in der elektromotorischen Kraft einen desto größeren Fehler, je kleiner die Ablenkungen sind. Indefs habe ich die bei Anwendung schwacher Ströme gemachten Beobachtungen vorgezogen, weil nur in diesem Fall der Strom einer Daniell'schen Kette hinreichend constant ist, wie in der That aus den mitgetheilten Ablenkungen hervorgeht. Die Schwankung des Stromes entspringt zum größten Theil aus einer Veränderung des Leitungsvermögens der Flüssigkeit der Kette, deren chemische Constitution sich durch die Elektrolyse desto rascher ändert, je stärker der Strom ist.

Allein überdies war es von der größten Wichtigkeit, daß der Widerstand *r*, dessen Werth zu Leipzig nach der Methode des Hrn. Weber bestimmt war, mittelst Inductionsströme, die nur eine sehr geringe Wärme-Erregung veranlassen, nicht merklich vergrößert würde durch die von dem galvanischen Strom erzeugte Wärme. Man mußte also den Strom so schwach wie möglich machen, und diese Vorsicht war um so nöthiger als der angewandte Etalon, vermöge seiner Construction, nicht erlaubte, ihn durch Eintauchung in kaltes Wasser auf einer constanten Temperatur zu halten, und somit diese Fehlerquelle zu vermeiden. In der That ist der auf eine Glasröhre gewickelte Messingdraht von einem weiteren Glascylinder umgeben und somit eingehüllt in eine ruhende Luftschicht, die wenig Hoffnung gewährt, durch Abkühlung des äußeren Cylinders dem erwähnten Uebelstande vorzubeugen.

Die Constante *c* wurde folgendermaßen bestimmt.

Der Strom von zwei oder drei Daniell'schen Elementen durchstrich eine Lösung von reinem schwefelsaurem Kupferoxyd, in welche zwei Elektroden von Kupfer eingetaucht waren. Ein Rheotrop erlaubte die Richtung des Stromes in der Bussole umzukehren. Beim Schließen des Stromes notirte man die Angabe eines Dent'schen Chronometers. Nachdem der Zeiger der Bussole zum Stillstand gekommen, zeichnete man die Ablenkungen der Magnetnadel ohne Unterbrechung während der ganzen Dauer des Versuches auf, dabei die Ablesungen wechselsweise an beiden Enden des Zeigers machend. Nach einer durch den Chronometer bestimmten Zeit kehrte man den Strom in der Bussole um, und wiederholte die Ablesungen während einer gleichen Zeit; dann unterbrach man den Strom. Das Gewicht der Anode war vor dem Versuch mittelst einer sehr empfindlichen Waage des Hrn. Becker bestimmt worden; eine Wägung nach dem Versuch gab also das Gewicht des abgelagerten Kupfers. Dividirte man dieses durch die berichtigte Tangente der halben Summe der Mittel der Ablenkungen rechter und linker Hand und durch die Dauer des Versuchs in Sekunden, so erhielt man das Gewicht des Kupfers, welches in der Einheit der Zeit durch einen Strom abgesetzt worden, der in der Bussole eine Ablenkung hervorbrachte, deren berichtigte Tangente  $= 1$  war. Ich glaubte mit schwachen Strömen operiren zu müssen, weil der Aggregatzustand des durch stärkere Ströme ausgeschiedenen Kupfers fürchten liefs, daß bei dem Waschen und Trocknen, welches der Wägung der Elektrode voranging, Kupfertheilchen mit fortgerissen wurden. Auf diese Weise wurden die folgenden Resultate erhalten, an verschiedenen Tagen, die so viel wie möglich mit denen abwechselten, an welchen die vorhergehenden Versuche gemacht wurden.

I.	Mittlere Ablenkung	3° 21',72
	Abgesetztes Kupfer	95,6 Millgrm.
	Dauer	900".

II.	Mittlere Ablenkung	6° 15',10
	Abgesetztes Kupfer	179,6 Mllgrm.
	Dauer	900".
III.	Mittlere Ablenkung	7° 14',02
	Abgesetztes Kupfer	278,47 Mllgrm.
	Dauer	1200"
IV.	Mittlere Ablenkung	6° 29',65
	Abgesetztes Kupfer	223,3 Mllgrm.
	Dauer	1080"
V.	Mittlere Ablenkung	6° 57',68
	Abgesetztes Kupfer	270,8 Mllgrm.
	Dauer	12,23".

Aus diesen Beobachtungen ergibt sich für das Gewicht des Stroms in der Zeiteinheit durch die Einheit des abgelagerten Kupfers:

I.	1,8157 Mllgrm.
II.	1,8286 "
III.	1,8351 "
IV.	1,8248 "
V.	1,8203 "
	<u>1,8249.</u>

Dividirt man das Mittel dieser Werthe durch das elektrochemische Aequivalent des Kupfers, welches  $\frac{396,6}{112,5}$  mal so groß als das, durch Hrn. Weber zu 0,009376 Mllgrm. bestimmte, des Wassers ist, so findet man

$$c = 55,21.$$

Nun kennen wir alle Werthe, welche zur Berechnung der elektromotorischen Kraft einer Daniell'schen Kette nach absolutem Maasse nöthig sind.

In der That haben wir gefunden

$$k = 0,30589 \cdot cr$$

$$r = 60717 \cdot 10^5$$

$$c = 55,21$$

woraus:

$$k = 10258 \cdot 10^7.$$



Nach der mechanischen Theorie der Elektrolyse vertritt die Zahl diese Arbeitsgröße, welche von der Wärme geleistet werden kann, die durch die Gesamtheit der in der Daniell'schen Kette während der Zeiteinheit durch die Einheit des Stroms vollzogenen chemischen Actionen entwickelt wird. Nun wird in dieser Kette das Zink in schwefelsaures Zinkoxyd verwandelt, dagegen das Kupfer aus der Lösung seines schwefelsauren Salzes gefällt. Man kann also auch nach den bekannten Wärmemengen, die aus diesen chemischen Actionen entstehen, die elektromotorische Kraft berechnen, um sie mit dem gefundenen Resultat zu vergleichen. Zur Anstellung dieses Vergleiches habe ich aus dem Werth von  $k$  die Wärmemenge hergeleitet, die sich durch die Reaction eines Gramm Zinks auf eine Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd entwickelt; hierbei geschehen offenbar dieselben Reactionen, welche in der Daniell'schen Kette stattfinden. Zu dem Ende muß man zuvörderst die gefundene Zahl in Wärmeeinheiten verwandeln. Nun hat Hr. Joule durch seine besten Versuche gefunden, daß die Wärme, welche nöthig ist, die Temperatur eines Gramm Wasser um einen Centesimalgrad zu erhöhen, im Stande ist das Gewicht eines Gramms zu heben um

423,55 Meter <sup>1)</sup>.

Diese Wärmemenge kann also eine Arbeit verrichten gleich:

$9811 \times 423550 \times 1000$  Einheiten.

Dividirt man also die Zahl  $k$  durch das elektro-chemische Aequivalent des Zinks in Grammen, welches ist

0,00003389,

und durch dieses Product, so erhält man für die Wärme, welche durch die Reaction von einem Gramm Zink auf eine Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd entwickelt wird:

728,3 Wärme-Einheiten (1 Grm. Wasser; 1° C.)

1) Diese Zahl wird von Hrn. Helmholtz als die richtigste angenommen. Man sehe: *Fortschritte der Physik, dargestellt von der physikalischen Gesellschaft in Berlin*, Jahrgang VI und VII, S. 586.

Die HH. Favre und Silbermann haben durch ihre Versuche mit dem Quecksilbercalorimeter gefunden <sup>1)</sup>:

714,0 Wärme-Einheiten.

Der Unterschied von 14,3 Wärme-Einheiten zwischen zwei durch so verschiedene Verfahrensarten erhaltenen Zahlen ist so gering, daß er ohne Schwierigkeit den Beobachtungsfehlern zugeschrieben werden kann. Bemerken wir indess, daß diese beide Zahlen sich beträchtlich von denen entfernen, die sich aus den Beobachtungen anderer Experimentatoren ergeben. Die Zahl, welche Hr. Thomson, als aus den Beobachtungen des Hrn. Andrews hervorgehend, anwendet, ist:

788,4 Wärme-Einheiten,

diejenige, welche ihm Hr. Joule mittheilte

769 Wärme-Einheiten.

Es scheint mir, daß, wenn man sich darüber auszusprechen habe, welchem der von diesen verschiedenen Experimentatoren gefundenen Werthen die größere Genauigkeit beizulegen sey, der von den HH. Favre und Silbermann ohne Widerrede den Vorzug verdient. Die allgemeine Sorgfalt, welche sie bei allen ihren Versuchen angewandt haben, scheint mir jeden Verdacht auf einen zufälligen etwas groben Fehler bei denselben auszuschließen. Hier handelt es sich um absolute Bestimmungen, und welchen Werth auch die von Hrn. Andrews gefundenen Zahlen haben mögen, was das Verhältniß der durch die verschiedenen chemischen Verbindungen entwickelten Wärme, d. h. als relative Maasse, betrifft, so scheint mir doch, daß kein Physiker bisher den absoluten Werth der Grade des Calorimeter auf eine directere und gegen die verschiedenen Fehlerquellen, welche das Resultat abändern können, mehr Bürgschaft leistende Weise bestimmt hat, als die beiden französischen Physiker. Die vollständige Uebereinstimmung der von ihnen und von Hrn. Regnault gefun-

1) *Annal. de chim. et phys. Ser. III. T. XXXVII, p. 442.*

denen latenten Wärme des Dampfs <sup>1)</sup>, giebt überdies die sicherste Controle der Genauigkeit der Favre-Silbermann'schen absoluten Einheiten.

§. 3. Prüfung einiger Versuche, die mit der Theorie in Widerspruch zu stehen scheinen.

Obgleich die angeführten Beobachtungen die mechanische Theorie der Elektrolyse hinreichend zu bestätigen scheinen, so ist es doch wichtig einige mit den bekannten Versuchen in Widerspruch stehende Angaben zu prüfen und zu beseitigen. In der That haben Woods, Favre und Silbermann Beobachtungen veröffentlicht, welche, so wie sie von diesen Physikern discutirt worden sind, den vollständigsten Widerspruch mit den auseinandergesetzten Principien darbieten; und da sie aus ihren Versuchen den Werth der durch die chemischen Verbindungen entwickelten Wärmemengen herleiten und die gefundenen Werthe wenig abweichen von denen durch andere Verfahrensarten erhaltenen, so findet sich die mechanische Theorie der Elektrolyse durch das wichtige Zeugniß quantitativer Versuche Lügen gestraft. Wir werden diese Versuche kurz beschreiben und die von ihnen herbeigeführten Schwierigkeiten zu heben suchen. Woods <sup>2)</sup> und Favre und Silbermann <sup>3)</sup> haben einen Wasser-Zersetzungsapparat in ein Calorimeter gebracht, und die Wärmemenge ( $a$ ) bestimmt, welche ein Strom von bekannter Stärke in einer gegebenen Zeit entwickelt. Nachdem sie den Apparat aus der Kette genommen, schalteten sie in dieselbe einen Metalldraht ein, dessen Widerstand so gewählt worden, daß die Intensität, gemessen mit der Sinusbussole, dieselbe war. Diesen Draht brachten sie in den Calorimeter und bestimmten die von ihm erzeugte Wärmemenge  $= b$ , wenn er von dem Strom während derselben Zeit durchlaufen

1) Hr. Regnault fand pro Gramm Wasser 536,66 Wärme-Einheiten, die Hrn. Favre und Silbermann 535,77.

2) *Phil. Magazine Ser. IV. T. II. p. 268.*

3) *Ann. de chim. et phys. Ser. III, T. XXXVII, p. 508.*

worden war. Nach dem Raisonement der HH. Favre und Silbermann, wie nach dem des Hrn. Woods und dem des Hrn. Joule müßte die in dem elektrolytischen Apparat entwickelte Wärmemenge, bei gleichem Widerstand, kleiner seyn als die in dem Leitdraht, und die Differenz  $b - a$  müßte gleich seyn der Verbrennungswärme des zersetzten Wassers. Die Bestätigung dieser Schlusfolge erhält man, wenn man die entwickelte Wärmemenge und das Gewicht des zersetzten Wassers mißt, und den gefundenen Unterschied  $b - a$ , reducirt auf ein Gramm Wasserstoff, mit dem direct gefundenen Werth vergleicht.

Die HH. Favre und Silbermann theilen keine numerischen Resultate mit. Sie begnügen sich zu sagen: »Wenn man ein Voltameter von gleichem Widerstande mit dem eines Platindrahts in die Kette einschaltet, so ist die entwickelte Wärme gleich in beiden Fällen, sobald man die durch die Zersetzung des Wassers absorbirte Wärme in Rechnung zieht.«

Hr. Woods giebt an, daß die Temperaturzunahme des Calorimeters beim elektrolytischen Apparat geringer sey als bei einem Platindraht von gleichem Widerstand. Der Unterschied betrug  $7^{\circ}$  F., während er, nach der Verbrennungswärme des Wassers berechnet, nur  $6^{\circ},7$  F. seyn würde. Die Abhandlung des Hrn. Joule, welche dieselbe ist, deren wir im §. 1 erwähnten, enthält genauere numerische Resultate. Von denselben Principien ausgehend, fand er für die Verbrennungswärme des Wassers pro Gramm Wasserstoff

33557 Wärme-Einheiten,

welches Resultat ziemlich gut übereinstimmt mit dem von den HH. Favre und Silbermann gefundenen:

34462 Wärme-Einheiten

und auch mit dem des Hrn. Andrews:

33808 Wärme-Einheiten.

Die Verbrennungswärme des Zinks erhielt er, als er mit einer Lösung dieses Metalls operirte, in welche Elektroden von Zink getaucht waren. Subtrahirte er von der im Apparat

verloren Wärme diejenige, welche aus der Verbindung des Zinkoxyds mit der Schwefelsäure entsprang, und von Hrn. Joule durch einen directen Versuch = 304,3 pro Gramm bestimmt wurde, so fand er

1185 Wärme-Einheiten

für die Verbrennungswärme eines Gramms Zink. Man muß bemerken, daß die von Hrn. Joule zu 304,3 bestimmte Wärme offenbar zu groß ist. Nähme man die von den HH. Favre und Silbermann gefundene, nämlich 267,8, so würde für die Verbrennungswärme des Zinks folgen:

1230,4 Wärme-Einheiten

welche von der von HH. Favre und Silbermann gefundenen:

1292 Wärme-Einheiten

wenig abweicht.

Auf dieselbe Weise verfahren, erhielt Hr. Joule für die Verbrennungswärme eines Gramms Kupfer

593,6

Diese Zahl wurde von verschiedenen Experimentatoren folgendermaßen bestimmt:

683,9 Favre und Silbermann

640,0 Dulong

610,2 Woods

603,3 Andrews.

Klar ist, daß alle diese Resultate in geradem Widerspruch stehen mit der mechanischen Theorie der Elektrolyse. In der That ist nach dieser Theorie die durch die chemischen Actionen gewonnene oder verlorene Wärme durch die ganze Kette verbreitet, und findet sich keineswegs auf den Apparat beschränkt, in welchen sie vor sich gehen. Verfolgte man das Raisonement dieser Physiker, so würde man zu der Annahme geführt werden, daß die Zersetzung des schwefelsauren Kupferoxyds in den Daniell'schen Elementen zu einer Wärme-Absorption in der Flüssigkeit selbst Anlaß gäbe. Aber in dieser Voraussetzung müßte man die elektromotorische Kraft auf eine

andere Weise berechnen, wie es von Hrn. Thomson vorgeschlagen und von uns in dieser Abhandlung ausgeführt worden ist. Offenbar könnte die Zersetzung des schwefelsauren Kupferoxyds, wenn sie zu einer Wärme-Absorption in der Flüssigkeit Anlaß gäbe, nicht zu gleicher Zeit eine Schwächung der elektromotorischen Kraft bewirken können. Statt die elektromotorische Kraft zu berechnen mit dem Unterschied der durch die Verbindung des schwefelsauren Zinkoxyds und die des schwefelsauren Kupfers entwickelten Wärme, müßte man die erstere allein nehmen, und da sie fast das doppelte der letzteren ist, so würde man also eine zweimal größere elektromotorische Kraft finden, als aus unseren Messungen hervorgeht.

Wenn man indess die bei den erwähnten Versuchen angewandte Methode näher untersucht, erkennt man leicht, daß dieser Widerspruch nur scheinbar ist.

In der That, wenn man den elektrolytischen Apparat durch einen leitenden Draht ersetzt, welcher dieselbe Intensität giebt, so darf man keineswegs annehmen, der letztere leiste denselben Widerstand wie der elektrolytische Apparat. Seit langer Zeit ist es wohl bekannt, daß der elektrolytische Apparat zu einem Strome Anlaß giebt, welcher in Richtung dem, der die Zersetzung bewirkt, entgegengesetzt ist. Dieser Strom, welcher den Namen Polarisationsstrom erhalten hat, hat also dieselbe Wirkung wie eine Vergrößerung des Widerstands, und da weder die HH. Favre und Silbermann, noch Hr. Woods und Hr. Joule diesen Polarisationsstrom in Rechnung ziehen, so ist klar, daß sie dem elektrolytischen Apparat einen zu großen Widerstand zugeschrieben haben. Da also der Widerstand des Platindrahts in Wirklichkeit größer war als der des Apparats, so ist klar, daß sie in jenem eine größere Wärme-Entwicklung beobachten mußten. Nun haben wir aber so eben gezeigt, daß, nach der mechanischen Theorie der Elektrolyse, dieser Unterschied genau gleich ist der Verbindungswärme der in dem elektrolytischen Apparat zersetzten Substanzen.

Ist  $i$  die Intensität des Stromes, so hat man, wenn der elektrolytische Apparat in die Kette eingeschaltet ist:

$$i = \frac{k-p}{R+a} \cdot \cdot (1),$$

sobald  $k$  die elektromotorische Kraft der Kette,  $p$  die des Polarisationsstromes,  $a$  den Widerstand des Apparates und  $R$  den der übrigen Leiter der Kette bezeichnet. Ersetzt man den elektrolytischen Apparat durch eine Platinspirale vom Widerstande  $s$ , so hat man:

$$i = \frac{k}{R+s} \cdot \cdot (2).$$

Aus diesen Beobachtungen schliessen die HH. Favre und Silbermann und Hr. Woods, daß  $a=s$ , was offenbar nur statthaben kann, sobald  $p=0$ .

Die beiden Gleichungen (1) und (2) geben:

$$s = a + \frac{p}{k}(R+s).$$

Der Widerstand der Spirale übertrifft also den des elektrolytischen Apparates um die Gröfse  $\frac{p}{k}(R+s)$ . Die während der Zeit  $t$  in den beiden Leitern entwickelte Wärme ist:

$$\text{für } a = \beta i^2 at$$

$$\text{für } s = \beta i^2 st = \beta i^2 at + \beta i^2 t \left\{ \frac{p}{k}(R+s) \right\}$$

Substituirt man (2) in dieser letzteren, so findet man:

$$\beta i^2 st = \beta i^2 at + \beta i^2 pt.$$

Der Unterschied zwischen den im Platindraht und im elektrolytischen Apparat entwickelten Wärmemengen, den man beobachten mußte, ist also:

$$\beta i^2 pt.$$

Drückt man nun  $i$ ,  $k$ ,  $p$ ,  $a$  und  $s$  in absoluten Einheiten aus, so erkennt man ohne Mühe, daß diese Gröfse genau die Wärme vorstellt, welche die Producte der in dem elektrolytischen Apparat stattfindenden Zersetzungen bei ihrer Verbindung würden erzeugen können. In der That

repräsentirt  $p$  diese Wärme für die Zersetzung, bewirkt durch die Einheit des Stromes, in der Einheit der Zeit, berechnet in Einheiten der mechanischen Arbeit; um diesen Werth auf Wärme - Einheiten zurückzuführen, muß man ihn durch  $\gamma$ , das mechanische Element der Wärme, dividiren, oder (weil, nach der Bemerkung von S. 520,  $\beta\gamma=1$ ) mit  $\beta$  multipliren; und daraus folgt, daß  $\beta i p t$  die Wärmemenge ist, welche durch die Vereinigung der durch den Strom von der Intensität  $i$ , in der Zeit  $t$  getrennten Stoffe erzeugt werden kann. Im Fall der Zersetzung des Wassers repräsentirt  $\beta i p t$  die Verbrennungswärme des zersetzten Wassers, und weit entfernt der mechanischen Theorie der Elektrolyse zu widersprechen, liefern die Versuche der HH. Favre und Silbermann und des Hrn. Woods, richtig ausgelegt, die vollständigste Bestätigung der Principien dieser Theorie.

Gleiches gilt von den Versuchen des Hrn. Joule, dessen Verfahren ein anderes ist. Der Strom einer Daniell'schen Batterie ging durch eine Tangentenbussole; man notirte die Ablenkung der Nadel gleich  $v$ . Nachdem ein schraubenförmiger Silberdraht in den Strom eingeschaltet worden, fand sich die Ablenkung verringert und gleich  $v_1$ ; ersetzte man hierauf den Silberdraht durch den elektrolytischen Apparat, so ward die Ablenkung gleich  $v_2$ . Nennt man  $k$  die elektromotorische Kraft der Batterie,  $R$  den Widerstand der beständigen Leiter,  $s$  den des Schraubendrahtes und  $a$  den des Apparates, so setzte Hr. Joule:

$$\text{ctg. } v = \frac{k}{R} \quad \dots (a)$$

$$\text{ctg. } v_1 = \frac{k}{R+s} \quad \dots (b)$$

$$\text{ctg. } v_2 = \frac{k}{R+a} \quad \dots (c)$$

woraus:

$$a = s \frac{\text{tg } v_1 (\text{tg } v - \text{tg } v_2)}{\text{tg } v_2 (\text{tg } v - \text{tg } v_1)} \quad \dots (A).$$

Durch Eintauchung des Silberdrahts in ein Calorimeter konnte man die durch einen Strom von bekannter Kraft



in gegebener Zeit entwickelte Wärmemenge berechnen. Ebenso konnte man die im elektrolytischen Apparat entwickelte Wärme bestimmen. Bezeichnet man die erste mit  $A$ , die zweite mit  $B$ , so hat man nach der Schlusfolge des Hrn. Joule:

$$A = \beta s c^2 \operatorname{tg}^2 v_1 t \dots (B)$$

$$B = \beta a c^2 \operatorname{tg}^2 v_2 t - C \dots (C)$$

wenn man  $C$  die durch die Zersetzung der chemischen Substanzen im elektrolytischen Apparat verlorene Wärme nennt. Substituirt man die Gleichungen (A) und (B) in (C), so erhält man:

$$C = A \frac{\operatorname{tg} v_2 (\operatorname{tg} v - \operatorname{tg} v_2)}{\operatorname{tg} v_1 (\operatorname{tg} v - \operatorname{tg} v_1)} - B.$$

Die schon in Betreff der Versuche der HH. Favre und Silbermann und des Hrn. Woods gemachte Bemerkung gilt auch für die des Hrn. Joule. Die Gleichung (C) hätte geschrieben werden müssen:

$$c \operatorname{tg} v_2 = \frac{k \cdot p}{R + a},$$

worin  $p$  die elektromotorische Kraft des Polarisationsstroms bezeichnet. Die Gleichung (A) wird dann:

$$a = s \frac{\operatorname{tg} v_1 (\operatorname{tg} v - \operatorname{tg} v_2)}{\operatorname{tg} v_2 (\operatorname{tg} v - \operatorname{tg} v_1)} - \frac{p}{c \operatorname{tg} v_2}$$

und da man nun hat

$$A = \beta t s c^2 \operatorname{tg}^2 v_1$$

$$B = \beta t a c^2 \operatorname{tg}^2 v_2$$

so ergibt sich:

$$A \left\{ \frac{\operatorname{tg} v_2 (\operatorname{tg} v - \operatorname{tg} v_2)}{\operatorname{tg} v_1 (\operatorname{tg} v - \operatorname{tg} v_1)} \right\} - B = \beta t c \operatorname{tg} v_2 p$$

oder

$$C = \beta t i p.$$

Man sieht, dafs in diesem, wie in dem vorhergehenden Fall der Unterschied zwischen der Wärmemenge, welche beobachtet, und der, welche aus dem dem Widerstand des elektrolytischen Apparats zugeschriebenen Werthe abgeleitet wurde, genau gleich ist der Wärme, welche die chemi-

schen Verbindungen der in dem Apparate zersetzten Substanzen erzeugen können.

Die Abhandlung des Hrn. Joule ist besonders merkwürdig aus einem anderen Gesichtspunkt, der bisher noch nicht erwogen ist, und sich gleichfalls auf den von uns behandelten Gegenstand bezieht. Die Gleichungen (1) und (2) auf S. 539 sind dieselben, die mir zur Bestimmung der elektromotorischen Kraft gedient haben. Kennt man den Werth des Widerstandes der Silberspirale in absolutem Maafs, so wie den der Constanten  $c$  der angewandten Bussole, so hat man die nöthigen Data, um die elektromotorische Kraft eines Daniell'schen Elementes in Weber'schen Einheiten zu berechnen. Nun erhält man den ersten nach dem Satze des Hrn. Thomson, wenn man die Wärme, welche während der Zeit  $t$  durch einen Strom von der absoluten Intensität  $= i$  in diesem Leiter entwickelt wird, dividirt durch das Product  $\beta i^2 t$ , worin  $\beta$  die bekannte Wärme, die durch die Einheit des Stroms während der Einheit der Zeit in der Einheit des Widerstandes entwickelt wird.

Um die bei Bildung des Kupferoxyds, des Zinkoxyds und des Wassers entstehende Wärme zu bestimmen, ermittelte Hr. Joule, wie viel Metall abgesetzt und Gas entwickelt wurde in gegebener Zeit durch einen Strom, dessen Intensität er an der Bussole maafs. Diese Beobachtungen sind zur Berechnung der Constanten  $c$  hinreichend, und so findet man in den Details der Beobachtungen des Hrn. Joule alle erforderlichen Elemente, um die elektromotorische Kraft eines Daniell'schen Elementes nach absolutem Maafs zu berechnen.

Obgleich ich die Möglichkeit, ein solches Resultat aus den Joule'schen Beobachtungen abzuleiten, erst einsah, nachdem ich die im §. 2 mitgetheilten Messungen vollendet und berechnet hatte, welche dieselbe Zahl ergeben, so hielt ich es einigermafsen für wichtig, die Beobachtungen des Hrn. Joule zu berechnen und die daraus hervorgehende Zahl mit der meinigen zu vergleichen. Der Vergleich

der beiden so erhaltenen Zahlen liefert eine Bestätigung des Thomson'schen Satzes über die Wärme, welche ein Strom von gegebener Kraft in einem bekannten Widerstand während der Zeit-Einheit entwickelt.

*a.* Bestimmung der Constanten *c* der Joule'schen Bussole.

In drei Versuchsreihen ging ein Strom, dessen Intensität an der Bussole gemessen wurde, durch einen elektrolytischen Apparat, bestehend in der ersten Reihe aus Kupfer-Elektroden in einer Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd, in der zweiten aus Zink-Elektroden in einer Auflösung von schwefelsaurem Zinkoxyd, und in der dritten aus Platin-Elektroden in verdünnter Schwefelsäure.

Die folgende Tafel enthält unter *A* die beobachteten Tangenten, unter *B* die in 10 Minuten aus der Zersetzung hervorgegangene Menge Kupfer, Zink und Wasserstoff in Grammen, und unter *C* die Werthe von *B*, reducirt auf die Einheit der Zeit und die der Tangente.

Tafel V von Joule. Kupfer-Elektroden.

<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>
0,7275	0,5686	0,0013026
0,7535	0,5777	0,0012778
0,7650	0,5881	0,0012813
0,7968	0,6153	0,0012870

Tafel IX von Joule. Zink-Elektroden.

<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>
0,7167	0,5797	0,0013481
0,7092	0,5647	0,0013271
0,7573	0,6010	0,0013227
0,7548	0,5991	0,0013229

Tafel XIII von Joule. Platin-Elektroden.

<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>
1,6234	0,03978	0,000040839
1,7780	0,04212	0,000039483
1,8374	0,04372	0,000039657
1,8011	0,04411	0,000040819

Das elektro-chemische Aequivalent des Kupfers in Grammen ist:

$$0,000033054,$$

das des Zinks:

$$0,000033888,$$

und das des Wasserstoffs:

$$0,0000010418.$$

Man findet also für die Constante  $c$  die Werthe:

Taf. V.	Taf. IX.	Taf. XIII.
$c = 39,41$	$c = 39,78$	$c = 39,20$
38,66	39,07	37,90
38,76	39,03	38,07
38,94	39,01	39,18
<u>38,94</u>	<u>39,23</u>	<u>38,59</u>

Das Mittel aus diesen drei Reihen ist:

$$c = 38,92.$$

#### b. Bestimmung des Widerstandes.

Im Laufe seiner Versuche bestimmte Hr. Joule die Wärme, welche ein Strom von bekannter Intensität entwickelte in einem Gewinde von Silberdraht (*standard silver coil*) und einer schraubenförmigen Glasröhre von Quecksilber (*Mercury spiral*), welche ihm zur Bestimmung der Wärme-Capacität elektrolytischer Flüssigkeiten diente. Bezeichnet man mit  $P$  die entwickelte Wärme in Wärme-Einheiten (Milligramm,  $1^\circ \text{C.}$ ), so hat man:

$$P = \beta i^2 r t,$$

oder

$$r = \frac{P}{\beta i^2 t},$$

in welcher Gleichung:

$$\beta = \frac{1}{\gamma} = \frac{1}{41559 \cdot 10^5} = 2,406 \times 10^{-10}$$

und

$$i = 38,92 \text{ tg v.}$$

Die entwickelte Wärme wurde gemessen mittelst eines Thermometers, an dem jede Abtheilung  $= \frac{1}{23,38} \cdot 1^\circ \text{C.}$  Die Wärmecapacität des Calorimeters wurde zu 1283700 Milli-

gramme Wasser bestimmt und die Dauer des Versuches war 600"; der Widerstand berechnet sich also nach der Formel:

$$r = \frac{a}{\lg^2 v} \cdot \frac{1283700}{23,38 \times 600 \times (38,92)^2 \times 2,406 \times 10^{-10}}$$

Die folgende Tafel enthält unter *A* die Werthe von  $\lg^2 v$  und unter *B* die Werthe von *a*, welche den drei Versuchsreihen entsprechen. Jede Zahl ist das Mittel aus vier Versuchen:

	<i>A</i>	<i>B</i>	
Tafel VI.	1,7542	33,76	} <i>Standard</i> <i>Silver</i> <i>coil.</i>
" X.	2,1248	40,869	
" XIV.	2,2181	42,642	

Daraus ergibt sich;

$$\begin{aligned} r &= 48320 \cdot 10^5 \\ &= 49281 \cdot 10^5 \\ &= 48269 \cdot 10^5 \\ \hline r &= 48293 \cdot 10^5 \end{aligned}$$

	<i>A</i>	<i>B</i>	
Tafel VIII	2,6183	36,99	} <i>Mercury</i> <i>Spiral</i>
" XII	2,9633	41,881	
" XVI	2,9256	41,402	

woraus:

$$\begin{aligned} r_1 &= 35470 \cdot 10^5 \\ &= 35485 \cdot 10^5 \\ &= 35531 \cdot 10^5 \\ \hline r_1 &= 35495 \cdot 10^5. \end{aligned}$$

#### c. Bestimmung der elektromotorischen Kraft.

In den folgenden Tafeln befinden sich unter *A* die Tangenten der beobachteten Ablenkungswinkel als die Kette blofs durch die Bussole geschlossen war, und unter *B* diejenigen, als das Silbergewinde eingeschaltet worden.

	<i>A</i>	<i>B</i>	Anzahl d. Elemente d. Batterie.
Tafel V.	3,7034	1,4099	4
" IX.	3,8253	1,9359	7
" XIII.	3,9379	1,8080	6

woraus man findet:

$$\begin{aligned}
 k &= 0,56921 \times cr \\
 &= 0,55979 \times cr \\
 &= 0,55713 \times cr \\
 \hline
 k &= 0,56204 \times cr \dots (I).
 \end{aligned}$$

Die Tafel IV giebt für die analogen Versuche mit der Quecksilberspirale:

	A	B	
1.	3,4635	1,8085	} Batterie von 5 Elementen
2.	2,9492	1,6501	
3.	3,1753	1,7346	
4.	3,8630	1,9242	
5.	4,0916	1,9477	

woraus man erhält:

$$\begin{aligned}
 k &= 0,75694 \times cr_1 \\
 &= 0,74920 \times cr_1 \\
 &= 0,76498 \times cr_1 \\
 &= 0,76678 \times cr_1 \\
 &= 0,74344 \times cr_1 \\
 \hline
 k &= 0,75627 \times cr_1 \dots (II).
 \end{aligned}$$

Da man hat:

$$\begin{aligned}
 c &= 38,92 \\
 r &= 48,293 \times 10^3 \\
 r_1 &= 35,495 \times 10^3
 \end{aligned}$$

so erhält man:

$$\begin{aligned}
 (I) \quad k &= 10564 \cdot 10^7 \\
 (II) \quad k &= 10447 \cdot 10^7 \\
 \hline
 \text{Mittel} \quad k &= 10505 \cdot 10^7
 \end{aligned}$$

während meine Versuche gegeben haben:

$$K = 10258 \cdot 10^7.$$

Ein Blick auf die Tafel der Beobachtungen des Hrn. Joule lehrt, daß er mit ziemlich starken Strömen gearbeitet, daß er Ablenkungen bis zu  $76^\circ$  an der Bussole erhalten hat. Da das Verhältniß der Länge der Nadel zum Radius des Kreises der Bussole gleich  $\frac{1}{3}$  war, so glaubte Hr. Joule die Tangenten wegen des Proportionalitätsmangels berichtigen zu müssen. Um diese Berichtigung zu erhalten, liefs er den Strom von 16 Daniell'schen Elemen-

ten, 4 und 4 vereint, durch die Bussole gehen und schrieb die Ablenkung auf; dann nahm er das Mittel aus den Ablenkungen, die jedes der 16 Elemente für sich hervorbrachte. Da der Quotient der so erhaltenen Intensitäten gleich 4 war, so konnte er den Werth des Coëfficienten berechnen, mit welchem das Verhältniß der Tangenten zu multipliciren war, um diesen Werth zu erhalten. Wie einfach und sinnreich dieses Verfahren auch seyn mag, so scheint es mir doch Fehlern ausgesetzt, weil es unmöglich ist, die Constanz des Widerstandes der Elemente in den beiden Versuchen zu verbürgen. Berechnet man die Berichtigung nach der Formel des Hrn. Bravais, so findet man in der That, dafs die von Hrn. Joule angewandte zu grofs ist. Obgleich ich glaubte, meine Rechnungen zuvörderst auf die Tangenten gründen zu müssen, wie sie von Hrn. Joule mitgetheilt werden, so wollte ich doch, ehe ich aus dem Vergleiche der von Hrn. Joule und von mir gefundenen Werthe von  $k$  einige Folgerungen zöge, die Beobachtungen des Hrn. Joule denselben Berichtigungen unterwerfen, welche ich bei den meinigen anwandte. Ich habe daher eine Tafel wie die auf S. 528 für  $\alpha = \frac{1}{4}$  entworfen, und alle eben angezeigten Rechnungen darnach wiederholt. Ich begnüge mich, das erhaltene Resultat anzugeben.

*Standard Silver Coil.*

$$c = 39,02$$

$$r = 48227 \cdot 10^3$$

$$k = 0,56046 \cdot cr$$

*Mercury Spiral.*

$$c = 39,02$$

$$r_1 = 35432 \cdot 10^3$$

$$k = 0,74906 \cdot cr_1$$

Daraus ergibt sich:

$$k = 10547 \cdot 10^7 \quad \text{Standard Silver Coil}$$

$$k = 10356 \cdot 10^7 \quad \text{Mercury Spiral.}$$

---


$$k = 10451 \cdot 10^7$$

Dieser Werth, der übrigens nur wenig von dem vorigen abweicht, wird uns dazu dienen, zwischen den Joule'schen Beobachtungen und den meinigen die folgenden Vergleiche zu machen.

Aus der, aus den Versuchen des englischen Physikers hervorgehenden Zahl ergibt sich für die Wärme, welche die Reaction von einem Gramm Zink auf schwefelsaures Kupfer erzeugt

742,1.

Man hat also für diesen Werth:

714 nach Favre und Silbermann

728,3 " Bosscha

742,1 " Joule

Die Zahl  $\beta$  ist eins der Elemente zur Berechnung der Beobachtungen von Joule; wählt man sie solchergestalt, daß die von Diesem gefundene elektromotorische Kraft mit der aus meinen Beobachtungen hervorgehenden zusammenfällt, so findet man:

$$\beta = 2,451 \times 10^{-10},$$

woraus sich für das mechanische Wärme-Aequivalent, ausgedrückt in den allgemein genommenen Einheiten, ergibt:

415,72,

während die besten Versuche des Hrn. Joule gegeben haben:

423,55.

*Nachschrift.* In der neueren Abhandlung des Herrn v. Quintus-Idilius befindet sich eine interessante Bemerkung in Bezug auf die Zunahme des Widerstands in einem Metalldraht, wenn er einen etwas starken Strom eine gewisse Zeitlang geleitet hat. Diese Erscheinung hat einige Analogie mit dem, was man in Betreff der Elasticitätsveränderung beobachtet, die ein Metalldraht erleidet, der oft als elektrischer Leiter gedient hat. Da Hr. Joule bei jedem Versuch, der uns den Werth von  $r$  lieferte, zehn Minuten lang ziemlich starke Ströme durch die Silberspirale leitete, so ist sehr wahrscheinlich, daß hier dieselbe Wirkung stattfand, und daß der Werth von  $r$  bei diesem Versuch größer war als bei dem, welcher die Gleichung

$$k = a \cdot cr$$



lieferte und bei welchem der Strom nicht länger durch die Spirale ging, als nöthig war, um die Ablenkung aufzuzeichnen. In diesem Fall substituirte man in der angeführten Gleichung einen zu grofsen Werth von  $r$ , und die aus der Rechnung hervorgehende elektromotorische Kraft ist gleichfalls zu grofs. Die Beobachtungen des Hrn. Joule scheinen diese Voraussetzung zu bestätigen. In der That fand er bei einer Reihe von Versuchen (Taf. IV), bei welcher der Strom nur während der zur Aufzeichnung der Ablenkung nöthigen Zeit durch den Leiter ging, das Widerstandsverhältnifs zwischen dem *Standard Silver Coil* und der *Mercury Spiral*

$$\frac{r_1}{r} = 0,7496,$$

während die Berechnung der Beobachtungen, wo er den Strom diese Leiter zehn Minuten lang durchstreichen liefs, liefert:

$$\frac{r_1}{r} = 0,7350.$$

Der Widerstand  $r$  findet sich also bei den letzteren in der That vergrößert.

Will man daher aus diesem Grunde den mit der *Mercury Spiral* gemachten Messungen eine gröfsere Genauigkeit beilegen, und die bei diesen Versuchen gefundene Zahl  $k$  als richtiger betrachten, so hätte man nach unseren Rechnungen

$$k = 10356 \cdot 10^7,$$

für die aus der Reaction von einem Gramm Zink auf eine Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd hervorgehende Wärme nach Joule

$$735,35$$

und zur Vereinbarung der Joule'schen Versuche mit den meinigen

$$\beta = 2.429 \times 10^{-10}$$

und das mechanische Wärme-Aequivalent

$$419,54.$$

(Fortsetzung wird folgen.)

### III. *Vom Einfluß der Temperatur auf die Erscheinungen in Haarröhrchen; von Hrn. C. Wolf in Metz.*

(*Ann. de chim. et de phys. Ser. III. T. XLIX. p. 230.*)

Die Capillar-Erscheinungen haben seit ihrer Entdeckung den Scharfsinn der Physiker vielfach angeregt und es giebt wenige Zweige der Physik, deren Hauptthatsachen so oft in Vorlesungen und besonderen Versuchen wiederholt worden wären. Allein, vielleicht gerade dieser Ursache wegen, sind die experimentellen Gesetze dieser Erscheinungen noch sehr schlecht bekannt; da jeder Physiker durch flüchtige Beobachtungen die Richtigkeit der allgemein angenommenen Gesetze annähernd bestätigte, so schob man vorhandene Abweichungen auf Rechnung von Beobachtungsfehlern, und selten fühlte man das Bedürfnis, die Gesamtheit der Erscheinungen einer methodisch geordneten Prüfung zu unterwerfen. So finden sich, seit Gay-Lussac, wenig Beobachter, die ihre Aufmerksamkeit abhaltend auf die Capillar-Erscheinungen gerichtet hätten. Gegenwärtig indess haben berühmte Beispiele die Nothwendigkeit gezeigt, Arbeiten, die beim Beginn der Wissenschaft wohl ohne Zweifel mit Genauigkeit, aber mittelst weniger vollkommener Methoden und Instrumente als wir jetzt besitzen, ausgeführt sind, im Detail wieder aufzunehmen. Und ohne zu behaupten, der von der Akademie der Wissenschaften an die Physiker erlassenen Aufforderung zu entsprechen, habe ich versucht auch meinen Tribut zu entrichten und Theil zu nehmen an der Prüfung der Theorie der Capillar-Erscheinungen.

Der Ruhm der Entdeckung dieser Erscheinungen, der von Boyle den französischen Physikern beigelegt wird, scheint einem der Stifter der berühmten *Accademia del Cimento*, Nicola Aggiunti, der 1635 starb, zuerkannt

werden zu müssen <sup>1)</sup>. Wie dem auch sey, die Erklärung dieser Thatsachen hat seitdem zu einer sehr großen Zahl von Theorien und in Folge des zu sehr vielen Versuchen Anlaß gegeben. Die Theorien sind gefallen, allein die Versuche geblieben, und die von Hawksbee, Musschenbroek, dem Pater Fabri, dem Pater Abat, Taylor, Weitbrecht und Jurin beobachteten Thatsachen sind noch heute die fast alleinige Grundlage der allgemein angenommenen Gesetze. Ich verkenne auch nicht, daß eben so viele, als berühmte Physiker ihre Aufmerksamkeit seitdem diesem Gegenstand zugewandt, und die Theorien von Laplace, Gaufs und Poisson durch zahlreiche Versuche unterstützt haben. Allein eben dadurch, daß diese Beobachter die Bestätigung dieser Theorien zur Absicht hatten, richteten sie ihre Anstrengungen auf gewisse Folgerungen, die sie hervorhoben, und ließen die Fundamente selbst, die hypothetischen Principien dieser Theorien bei Seite liegen; und wenn sie zuweilen die Thatsachen mit der mathematischen Theorie in Widerspruch fanden, so kann ihnen der Vorwurf gemacht werden, daß sie nicht die wirkliche Ursache dieses Widerspruchs aufsuchten, sondern lieber voraussetzten, die Bedingungen der Versuche stellten sie außerhalb dieser Theorien.

Einige deutsche Physiker scheinen mir den beim Studium der Capillar-Erscheinungen einzuschlagenden Gang

- 1) Der Hr. Verf. theilt hier einen mehrfach ausgesprochenen Irrthum. Nicola Aggiunti ist nicht Stifter der *Accademia del Cimento* und konnte es nicht seyn, da dieselbe erst 1657, also 22 Jahre nach seinem Tode ihren Anfang nahm. Es ist auch sehr zweifelhaft, ob er, wie Nelli (*Saggio di storia letteraria fiorentina* p. 92) und nach ihm Lalande (*Diss. sur la cause de l'élevation des liqueurs dans les tubes capillaires, Paris 1770*) behauptet hat, als Entdecker der Capillarität zu betrachten sey, da sich nach Libri (*Hist. des sciences math. en Italie, T. III. p. 54*) in den zu Paris aufbewahrten Handschriften des großen Künstlers Leonardo da Vinci (gestorben 1519) schon Beobachtungen dieser Art vorfinden; wohl aber hat Aggiunti, wie später die Florentiner Akademie, und namentlich eins ihrer ausgezeichnetesten Mitglieder, A. Borelli, die Capillar-Erscheinungen zum Gegenstande werthvoller Untersuchungen gemacht. P.

besser begriffen zu haben, indem sie ihre Aufmerksamkeit auf einen von der Theorie fast vernachlässigten Punkt richteten, auf den etwaigen Einfluß der Temperatur. Darf man hoffen, dereinst zur experimentellen Kenntniß der Elementargesetze der Molecular-Actionen zu gelangen, so ist es, wie mir scheint, durch das Studium der Veränderungen, welche diese Actionen unter dem Einfluß der Wärme erleiden. In der That sind diese Actionen die Resultante zweier antagonistischer Kräfte; der anziehenden und der abstossenden Kraft der Molecüle gleicher oder verschiedener Natur. Nun können wir von diesen beiden Kräften nur die erstere verändern, wenn wir die Natur der Körper verändern, und diese Veränderungen sind keinem bekannten Gesetze unterworfen. Die zweite dagegen kann man alle Veränderungen erleiden lassen, ohne daß die übrigen Umstände des Phänomens, besonders die Natur der anwesenden Körper, verändert werden.

Und selbst wenn wir diesen ersten vielleicht übertriebenen Grund der Wichtigkeit des Studiums des Einflusses der Temperatur bei Seite lassen, haben wir noch zu erwägen, daß es bei den Versuchen fast unmöglich ist, immer bei einer festen Temperatur zu arbeiten, und daß man die erhaltenen Resultate nur vergleichbar machen kann, wenn man den Einfluß dieser Temperaturveränderungen experimentell gefunden hat; wenigstens wenn man es nicht, wie es einige Physiker gethan, bequemer findet, ihn zu läugnen oder gar nicht in Rechnung zu ziehen, in der Annahme, Veränderungen von einigen Graden hätten keinen merklichen Einfluß auf die beobachteten Resultate. Allein die schon veröffentlichten Versuche, welche ich anführen werde, zeigen, daß die Genauigkeit, welche man heut zu Tage bei den Versuchen zu erlangen strebt, ganz illusorisch wäre, wenn man diese Fehlerquelle vernachlässigte, da deren Einfluß so weit gehen kann, daß er die Höhenmessungen für eine Temperaturveränderung von  $1^{\circ}$ , um Zehntel von Millimetern ändert, während man die Annäherung bis zu Hunderteln treiben will.

## Geschichtliches.

Die erste Abhandlung, in der ich eine bestimmte Angabe über die Einwirkung der Wärme auf das Ansteigen des Wassers in Röhren gefunden habe, ist die Dissertation von Lalande, gedruckt 1768 im *Journal des Savants*. Er sagt darin, daß das Wasser sich weniger erhebe, wenn das Wasser warm ist, oder wenn man die Röhre vor dem Versuche erwärmt. Allein diese bloße Angabe der Thatsache läßt glauben, daß dieselbe nicht neu war, und schon Geltung hatte in der Wissenschaft.

Seitdem hat sich eine sehr große Anzahl Physiker mit diesem Gegenstand beschäftigt. Hr. Frankenheim in seiner *Cohäsionslehre*, und Hr. Brunner in seiner Abhandlung über die *Cohäsion der Flüssigkeiten* haben sehr vollständige Listen dieser verschiedenen Arbeiten gegeben. Allein die meisten Beobachter haben ihre Aufmerksamkeit nur zufällig auf diese Erscheinungen gerichtet. Ich werde hier bloß bei den Arbeiten verweilen, die speciell in der Absicht unternommen wurden, den Einfluß der Temperatur nachzuweisen.

Das Gesetz, nach welchem die Capillarröhe sich mit der Temperatur verändern soll, haben Laplace und Poisson aus ihren Theorien abgeleitet, aber bloß für Flüssigkeiten, welche die Röhren benässen. Aus der Hypothese, daß dann die Flüssigkeit den Wänden der Röhren anhaftet und darin eine cylindrische Scheide bildet, in welcher die übrige Capillarsäule aufsteigt, ergiebt sich die Folgerung: daß die Gestalt der freien Oberfläche dieselbe bleibt für alle Temperaturen. Daraus und aus einer anderen Voraussetzung, von welcher ich weiterhin sprechen werde, denn der Schluß, daß die Steighöhe der Säule sich verhalte wie die Dichtigkeit der Flüssigkeit. Was die, die Röhren nicht benässenden Flüssigkeiten betrifft, so konnte die Theorie offenbar gar kein Gesetz angeben, da, in Folge der Temperaturveränderung, sowohl die Gestalt der convexen Oberfläche als die Dichtigkeit variirt.

Zur Prüfung dieser theoretischen Resultate hat Herr Emmett einige Versuche mit Röhren von 0,016 bis 0,030 Zoll engl. im Durchmesser angestellt<sup>1)</sup>. Er tauchte diese Röhren in die auf verschiedene Temperaturen erwärmte Flüssigkeit, sog die Flüssigkeit in die Höhe und liefs sie wieder herabsinken. Folgendes waren seine Resultate.

Wasser (rein u. luftfrei)	kalt	2 Zoll	4,5 Zehntel
	siedend	2	0,5
Weingeist	kalt	0	9,5
	siedend	0	8,75
Wasser	bei 70°	2	1,0
	im Schnee	2	2,5
	siedend	1	8,0
	kalt	2	0,5
Schwefelsäure, schwache	fast siedend	1	9,0
	lauwarm	2	0,0
	rasch siedend	1	8,0
	fast kalt	2	0,5

Diese Versuche sind zur Aufstellung eines Gesetzes weder zahlreich, noch genau genug; allein sie zeigen, dafs die Höhe mit steigender Temperatur abnimmt, und dafs die Abnahme im Allgemeinen gering ist.

Hr. Emmett glaubt, dafs die Herabdrückung des Quecksilbers in den Röhren mit der Temperatur zunehmen müsse, weil, wie er sagt, die wahrscheinliche Ursache derselben der Anwuchs der Wärme-Abstofsung zwischen der Röhre und der Flüssigkeit sey.

Weiterhin kommt Hr. Emmett auf dieselben Versuche zurück<sup>2)</sup>, und kündigt zwei Thatsachen an, die ein groses Interesse haben würden, wenn sie richtig wären.

1. Die von der Temperatur-Erhöhung bewirkte Herabdrückung ist dieselbe, man mag die ganze Säule oder blofs den Scheitel derselben erwärmen.

2. Die Dichtigkeit der Flüssigkeit scheint ohne Einflufs zu seyn; man kann, ohne merklichen Effect hervor-

1) *Philosoph. Magaz.* 1817, T. I. p. 115.

2) *A. a. O.* p. 332.

zubringen, die Capillarsäule erwärmen, sobald nur die Temperatur der oberen Schichten unverändert bleibt.

Hr. Frankenheim führt in seiner merkwürdigen Cohäsionslehre einige Versuche an, die er vor 1835 bei höheren Temperaturen angestellt hat; allein er hatte ihnen noch nicht den Grad von Genauigkeit gegeben, deren sie fähig sind. Mit Recht bemerkt er, daß es nicht hinreiche, die Röhre in die Flüssigkeit zu stellen, diese zu erwärmen und gleichzeitig Thermometer und Capillarsäule zu beobachten; sondern daß man das Niveau, welches durch unmittelbare Wirkung der Temperatur und durch Verdampfung sich fortwährend verändert, auf eine immer constante Höhe zurückführen müsse, daß man die Röhre, in welcher die Temperaturunterschiede einen merklichen Einfluß auf die Bewegungen der flüssigen Säule ausüben, stets benäht zu halten habe und daß man dafür sorgen müsse, daß ihre Temperatur und die der Flüssigkeit, in welche sie eintaucht, gleich seyen. Ferner, daß Luft- und Dampfblasen zuweilen ein scheinbar constantes und zu hohes Gleichgewicht hervorbringen; und daß die Veränderungen, die im Durchmesser der Röhre eintreten und die Capillärhöhe verringern, entweder berichtigt, oder, weil sie kaum 0,01 für 100° betragen, vollständig vernachlässigt werden können.

Derselbe Physiker hat seine Beobachtungen mit Hrn. Sondhaufs wiederholt<sup>1)</sup>; um die eben aufgezählten Fehlerquellen zu vermeiden, wandten sie eine heberförmige (U-förmige) Röhre an, so eingetaucht in ein Bad, daß die Flüssigkeit dieses Bades den Meniskus vollständig bedeckte. Dieser Heber bestand aus einem engen Schenkel von 0,15 bis 0,40 Millimeter Durchmesser, und einem weiten von 5 bis 7 Millimeter. Eine complicirte Formel diente zur Zurückführung der Höhe auf das, was sie gewesen wäre in einer Röhre von 1 Millimeter Durchmesser, eingetaucht in ein sehr weites Gefäß. Diese Formel setzt die Oberfläche in jeder der beiden Schenkel als sphärisch voraus. Die Versuche wurden mit Wasser von 0° und von 100°

1) Erdmann's Journal 1841, Bd. XXIII, S. 401.

gemacht. Späterhin hat Hr. Frankenheim allein diese Versuche wieder aufgenommen und sie ausgedehnt auf Alkohol, gewöhnlichen Aether, Essigäther, Schwefelkohlenstoff und Schwefelsäure.

Noch später modificirte er seinen Apparat<sup>1)</sup>, und bediente sich eines Systems bestehend aus einer unten verschlossenen ziemlich weiten Röhre (von wenigstens 6 Millimeter Radius), in welcher die Flüssigkeit enthalten war, und einer Capillarröhre von 0<sup>mm</sup>,3 Radius, die in der Axe der ersteren befestigt war. Die kleinen Dimensionen des so gebildeten Gefäßes erforderten nothwendig eine Berichtigung, die kaum anders möglich war als bei der Bedingung einer vollkommenen Centrirung der kleinen Röhre, da dann die Erhebung die Flüssigkeit in den ringförmigen Raum dieselbe war wie in einer Röhre, deren Radius gleich käme dem Unterschiede des äußeren Radius der Capillarröhre und des inneren der weiten Röhre. Man würde diese Berichtigung vermeiden, wenn man der letzteren einen sehr großen Durchmesser gäbe, allein alsdann wäre eine größere Menge Flüssigkeit erforderlich, und man würde auch die Hauptschwierigkeit bei diesen Versuchen, die Herstellung einer gleichförmigen Temperatur, beträchtlich vergrößern.

Das Heber-Verfahren ist von Hrn. Frankenheim auch auf das Studium der Capillarität des Quecksilbers angewandt<sup>2)</sup>. Die Beobachtungen bei dieser Flüssigkeit bieten große Schwierigkeiten dar. Bewegt man das Quecksilber in der Röhre, um es in seine wahre Gleichgewichtslage zu bringen, so zertheilt es sich in Kügelchen, die an den Wänden hängen bleiben. Die Oberfläche des Meniskus erleidet häufige Aenderungen in seiner Gestalt, besonders in einer Röhre, die sich, in Berührung mit feuchter Luft, benässen kann. Daher sind die Beobachtungen unter 100° wenig sicher. Dessenungeachtet zeigen die Beobachtungen, daß die Depression des Quecksilbers mit Erhöhung der Temperatur zunimmt.

1) Pogg. Ann. 1847, Bd. LXXII, S. 177.

2) Ebendasselbst Bd. LXXV, S. 229.



Diese verschiedenen Untersuchungen würden also beweisen, daß bei Flüssigkeiten, welche das Glas benässen, die Capillarrhöhe abnimmt, wenn die Temperatur steigt. Allein die Berichtigungen, welche die directen Resultate der Beobachtungen erforderten, führten eine so große Unsicherheit mit sich, daß die Frage nach der Uebereinstimmung zwischen Theorie und Erfahrung noch schwebend blieb. Folgt die Abnahme der Höhe dem Gesetz des Verhältnisses der Dichtigkeit oder einem rascheren Gesetze? Diese Frage ist es, welche sich Hr. Brunner gestellt hat.

Unter allen Flüssigkeiten bietet sich das Wasser wegen der Anomalie seiner Ausdehnung zwischen Frost- und Siedepunkt, als die zweckmässigste zur Lösung dieser Aufgabe dar. Denn es ist nicht mehr nöthig von den Messungen einen absolut richtigen Werth zu verlangen, sondern es reicht hin, den Gang des Phänomens in der Nähe des Maximums der Dichte zu verfolgen, da ein Maximum der Capillarrhöhe, nach der Theorie, mit dem Maximum der Contraction des Wassers zusammenfallen muß.

Hr. Brunner hat bei seinen Untersuchungen die directe, schon von Gay-Lussac angewandte Methode befolgt<sup>1)</sup>. Ein cylindrisches Glasgefäß von regelmässiger Wandung enthielt die Flüssigkeit, in welche die Capillarröhre tauchte. Es war umgeben von einem ringförmigen Gefäß aus Weißblech, gefüllt mit Oel und versehen mit zwei vier Linien breiten Fenstern, welche die Flüssigkeit und die gehobene Säule wahrzunehmen erlaubten. Eine feste Spitze bestimmte die constante Höhe, auf welche man das Niveau der Flüssigkeit des Gefäßes beständig erhielt, dadurch, daß man eine an einem Haar hängende Glasmasse, die zugleich als Umrührer diente, mehr oder weniger vollständig eintauchte. Thermometer befanden sich in der Flüssigkeit, andere dicht neben der Röhre, und die Beobachtung geschah erst dann, wann alle eine gleiche Temperatur anzeigten. Endlich wurde die Röhre, bei jeder Beobachtung durch Aufsaugen benäht, mittelst einer

1) Pogg. Ann. 1847, Bd. LXX, S. 481.

weiteren und gekrümmten Röhre, gefüllt mit Baumwolle und Chlorcalcium.

Diese Versuche wurden angestellt mit Wasser, Aether und Olivenöl. Schwefelsäure kann man nicht anwenden, weil sie die Feuchtigkeit der Luft anzieht. Um die Resultate mit der Theorie zu vergleichen, leitet Hr. Brunner aus der beobachteten Höhe diejenige ab, zu welcher sich die Flüssigkeit bei derselben Temperatur in einer Röhre von 1 Millimeter Radius erheben würde, gemäß der Formel von Laplace und Poisson:

$$H = \alpha(h + \frac{1}{3}\alpha),$$

worin  $h$  die in der Röhre vom Radius  $\alpha$  beobachtete Höhe ist. Dieser Radius verändert sich mit der Temperatur, was Hr. Brunner in Rechnung zieht.

Die so erhaltenen Resultate werden sehr genau durch die folgenden Formeln vorgestellt:

$$\text{Wasser} \quad h = 15^{\text{mm}},33215 - 0,0286396 t$$

$$\text{Aether} \quad h = 5,3536 - 0,028012 t$$

$$\text{Oel} \quad h = 7,4610 - 0,010486 t$$

Vergleicht man die durch diese Formeln gegebenen Höhen mit den aus dem theoretischen Gesetz abgeleiteten, so sieht man, daß die Abnahme einem viel rascheren Gesetze folgt als dem der Dichtigkeit. So ist, bei 100° C., die Höhe des Wassers in einer Röhre von 1 Millimeter Durchmesser:

$$\text{nach dem theoretischen Gesetz} \quad 14^{\text{mm}},6896$$

$$\text{nach der empirischen Formel} \quad 12,4682$$

Ebenso hat man für den Schwefeläther bei 30° C. die Höhen 5<sup>mm</sup>,1102 und 4<sup>mm</sup>,5132, von denen die erstere nach der von Hr. J. Pierre <sup>1)</sup> gegebenen Formel für die Ausdehnung des Schwefeläthers berechnet ist.

Bedient man sich ebenso der Formel, welche H. Kopp für die Ausdehnung des Olivenöls berechnet hat <sup>2)</sup>, so findet man für diese Flüssigkeit bei 100°:

1) *Ann. de chim. et de phys. Ser. III, T. XV, p. 362.*

2) *Annalen der Chemie und Pharmacie Bd. XCIII.*

nach dem theoretischen Gesetz  $6^{\text{mm}},92294$

nach dem empirischen Gesetz 6 ,4124

Das Gesetz von Laplace und Poisson ist also weit davon entfernt, mit den Resultaten der Erfahrung übereinzustimmen.

Indefs ist die für das Wasser angezeigte Formel nicht genau in der Nähe des Maximums der Dichtigkeit. Durch eine sehr große Zahl von Versuchen, gemacht zwischen  $0^{\circ}$  und  $8^{\circ}$  C. mit derselben Röhre, die schon zu den vorhergehenden Versuche gedient hatte, hat Hr. Brunner erkannt, daß der Coëfficient der Abnahme von  $0^{\circ}$  bis  $4^{\circ}$  größer ist als bei höheren Temperaturen, und daß er fast 0,0377 wird statt 0,0286. Dieß Resultat erklärt sich, nach Hrn. Brunner, wenn man erwägt, daß die Kraft, welche die flüssige Säule hebt, bei jeder Temperatur durch die Höhe der Säule selbst gemessen wird, daß aber diese Höhe wegen der Veränderung im specifischen Gewicht der Flüssigkeit, bezogen wird auf eine mit der Temperatur veränderliche Einheit. Von den hohen Temperaturen ab bis zu  $4^{\circ}$  nimmt die Kraft, welche die Flüssigkeit trägt, zu, wie die Dichtigkeit der Säule, die zum Maasse dient; unterhalb  $4^{\circ}$  dagegen wächst die Hebkraft immer, während das Maass abnimmt: die Höhen müssen also rascher wachsen.

Seit den Versuchen des Hrn. Brunner sind die einzigen, zu meiner Kunde gelangten Arbeiten über Capillarität die von Simon in Metz, die 1841 beendet, aber erst 1851 veröffentlicht wurden <sup>1)</sup> und eine Abhandlung des Herrn Bède, Prof. an der Universität zu Lüttich, über das Steigen des Wassers und das Sinken des Quecksilbers in Haarröhrchen <sup>2)</sup>.

Simon in Metz hat bei seinen Versuchen ein sehr indirectes Verfahren befolgt, dessen Werth ich sogleich auseinandersetzen werde. Es besteht wesentlich darin, die Flüssigkeit in der Röhre zurückzutreiben mittelst comprimierter Luft, welche man zur oberen Mündung eintreten

1) *Ann. de chim. et de phys. Ser. III, T. XXXII, p. 5.*

2) *Mém. de l'Acad. de Bruxelles (Savants étrang.) T. XXV, 1852.*

läßt bis eine Gasblase zur unteren austritt. In diesem Moment giebt die Höhe derselben Flüssigkeit, welche den Luftdruck messen würde, verringert um die in die Flüssigkeit eingetauchte Länge der Röhre, die Größe, um welche sich die Flüssigkeit in einer Röhre heben würde, deren Durchmesser gleich wäre dem der Röhre an ihrer unteren Mündung. Verändert man nun die Temperatur der Schale, in welche die Capillarröhre taucht, so hat man die Höhen für verschiedene Grade der Thermometerscale.

Die so erhaltenen Resultate stimmen gar nicht mit denen des Hrn. Brunner. Während das Verhältniß der Höhen bei  $0^{\circ}$  und  $100^{\circ}$ , nach dem letzteren Beobachter 1,2288 ist, ist es nach Simon 1,343. Die Theorie gäbe 1,04292, das Verhältniß der Dichtigkeiten bei diesen Temperaturen. Ich weiß nicht, wie Simon daraus schließen konnte, daß das Steigen im directen Verhältniß der Dichtigkeit oder im umgekehrten Verhältniß der Abstände der Moleculi stehe, ein Fehler, der sich in einigen vortrefflichen Elementarwerken wiederholt findet.

Weit entfernt das theoretische Gesetz zu bestätigen, widersprechen diese Resultate ihm noch mehr als die des Hrn. Brunner.

Simon hat überdies gefunden, daß der regelmäßige Gang des Phänomens gar nicht in der Nähe des Siedpunkts gestört wird, auch nicht in der Nähe des Maximums der Dichte des Wassers. Diefes letztere Resultat steht noch im Widerspruch mit der Bemerkung des Hrn. Brunner; allein Simon scheint nicht versucht zu haben, das Gesetz der Abnahme der Höhe in Function der Temperatur zu berechnen, und die Vergrößerung, welche der Coëfficient der Abnahme in der Nähe von  $4^{\circ}$  erleidet, hat ihm nothwendig entgehen müssen. Andererseits hat er die frühere Beobachtung des Hrn. Emmett bestätigt, daß die Höhe der Flüssigkeit besonders von der Temperatur des Meniskus abhängt oder von dem Zustand der Moleculi die den Scheitel der Wassersäule bilden.

Zwei  
man  
Abs  
dem  
einig  
I  
silber  
ren)  
direc  
Absie  
nach  
welch  
Zwei  
sultat  
von  
bis 1  
schied  
Zahle  
Resul  
Quecks  
Röhre  
Radius.  
Röhre v  
Radius.  
währe  
meiner  
ten sei  
Wasser,  
Rö  
0mm,  
Rö  
0mm,  
Sol  
daraus  
übrigen  
tungsw  
hatte, c  
Poggen

Die Abhandlung des Hrn. Bède hat hauptsächlich den Zweck zu zeigen, daß die Molecular-Attraction nicht, wie man insgemein annimmt, unmerklich ist in jedem merklichen Abstand. Sie steht also nur in entfernter Beziehung zu dem von mir behandelten Gegenstand und ich brauche nur einige Worte über dieselbe zu sagen.

Hr. Bède gebrauchte bei seinen Versuchen mit Quecksilber und mit Wasser das Verfahren der Heber (*U-Röhren*) mit Schenkeln von ungleichem Durchmesser und die directe Methode von Gay-Lussac. Da er aber nicht die Absicht hatte, den Einfluß der Temperatur-Veränderungen nachzuweisen, so vernachlässigte er häufig die Wirkungen, welche daraus entspringen können. Und eben diels erregt Zweifel an der Genauigkeit der von ihm erlangten Resultate. So arbeitete er mit Quecksilber bei Temperaturen von  $16^{\circ},8$  bis  $21^{\circ},9$  und mit Wasser bei solchen von  $13^{\circ},1$  bis  $16^{\circ},9$  und fand entweder fast identische Zahlen bei verschiedenen Temperaturen, oder beträchtlich verschiedene Zahlen bei constanten Temperaturen. Ich will bloß einige Resultate anführen:

Quecksilber, Temper.	$16^{\circ},8$	$17^{\circ},8$	$19^{\circ},2$	$21^{\circ},9$	$18^{\circ},5$	$20^{\circ},4$
Röhre von $0^{\text{mm}},0472$	$\overset{\text{mm}}{106,20}$	$\overset{\text{mm}}{103,40}$	$\overset{\text{mm}}{107,70}$	$\overset{\text{mm}}{107,75}$	$\overset{\text{mm}}{108,25}$	$\overset{\text{mm}}{108,30}$
Radius. Depression	$\left\{ \right.$	$\left\{ \right.$	$\left\{ \right.$	$\left\{ \right.$	$\left\{ \right.$	$\left\{ \right.$
Röhre von $0^{\text{mm}},199$						
Radius. Depression	$\overset{\text{mm}}{25,65}$	$\overset{\text{mm}}{25,40}$	$\overset{\text{mm}}{22,95}$	$\overset{\text{mm}}{23,05}$	$\overset{\text{mm}}{22,85}$	$\overset{\text{mm}}{22,95}$

während die Depression bei der ersten Röhre im Allgemeinen mit der Temperatur wächst, nimmt sie bei der zweiten sehr beträchtlich ab.

Wasser, Temperatur	$16^{\circ},9$	$16^{\circ},6$	$14^{\circ},0$	$13^{\circ},4$	$13^{\circ},8$	$13^{\circ},1$
Röhre von	$\overset{\text{mm}}{134,20}$	$\overset{\text{mm}}{138,65}$	$\overset{\text{mm}}{138,65}$	$\overset{\text{mm}}{138,30}$	$\overset{\text{mm}}{140,75}$	$\overset{\text{mm}}{140,90}$
$0^{\text{mm}},115$ . Höhe	$\left\{ \right.$	$\left\{ \right.$	$\left\{ \right.$	$\left\{ \right.$	$\left\{ \right.$	$\left\{ \right.$
Röhre von						
$0^{\text{mm}},487$ . Höhe	$\overset{\text{mm}}{29,95}$	$\overset{\text{mm}}{30,05}$	$\overset{\text{mm}}{30,10}$	$\overset{\text{mm}}{30,35}$	$\overset{\text{mm}}{29,90}$	$\overset{\text{mm}}{29,50}$

Solche Divergenzen in den Resultaten erlauben nicht, daraus irgend ein Resultat zu ziehen. Sie scheinen mir übrigens in der von Hrn. Bède angewandten Beobachtungsweise ihren Grund zu haben. Da er nämlich bemerkt hatte, daß das Quecksilber, wie das Wasser, seinen nor-

malen Gleichgewichtsstand erst nach einer sehr langen Zeit erreichte, so liefs er die Apparate 24 Stunden stehen, ehe er die Beobachtungen machte. Während dieser Zeit war aber durchaus keine Vorsicht getroffen gegen die Temperatur-Veränderungen, welche die Säule bald herabdrücken, bald heben mufsten, noch gegen die Verdampfung beim Wasser, und gegen den Niederschlag von Feuchtigkeit auf das Glas beim Quecksilber. Schon die Thatsache, dafs das Wasser seinen stabilen Gleichgewichtsstand in den Röhren nicht sogleich annahm, reicht übrigens hin, wie ich zeigen werde, die Resultate zu schwächen.

Aus dieser Uebersicht der verschiedenen über die Capillarität unternommenen Arbeiten sieht man, dafs die Beobachter bei ihren Untersuchungen drei sehr verschiedene Methoden angewandt haben:

- 1) Die directe oder Gay-Lussac'sche Methode.
- 2) Das Heber-Verfahren, zu welchem ich auch die zweite Methode des Hrn. Frankenheim zähle.
- 3) Das indirecte Simon'sche Verfahren.

Was ist der Werth dieser verschiedenen Methoden? Welche Vorzüge oder Nachtheile haben sie für den Fall, wo man bei verschiedenen Temperaturen arbeiten will?

Die directe Methode hat vor allen anderen den grofsen Vorzug, dafs sie keine stets unsichere Berichtigung erfordert und auf keinem streitigen Princip beruht. Es ist offenbar diejenige, zu welcher man allemal, wenn es möglich ist, greifen wird; allein ihre Anwendung bietet einige Schwierigkeiten dar.

1. Das Gefäfs, welches die Flüssigkeit enthält, mufs einen grofsen Querschnitt besitzen, damit die flüssige Oberfläche in einer gewissen Ausdehnung als eben betrachtet werden könne; allein es ist dann schwer eine vollkommene Gleichförmigkeit der Temperatur zu erhalten, da, vermöge der Natur der Versuche, jedes Umrühren der Flüssigkeit untersagt ist. Sobald überdies die Temperatur etwas hoch ist, macht die rasche Verdampfung der Flüssigkeit jede Beobachtung unmöglich, weil das Niveau in dem Gefäfs

sich  
kein  
er d  
ren

2

Flüss  
tur  
eine  
perat  
diese  
seyn,  
Meni  
Theil  
richti  
heit  
gen

E

Schal  
erhit  
drisch  
gehol  
zere,  
Glasr  
hüllen  
selber  
Wass  
Z

strom  
mit d  
Meni  
wäh  
cher  
gen d  
mache  
bestin  
dieses  
nung

sich dabei fortwährend verändert. Hr. Brunner giebt keine Vorsichtsmafsregel gegen diese Fehlerquelle an, die er doch besonders bei seinen Versuchen mit Aether erfahren mufste.

2. Ist es nöthig, dafs die im Haarröhrchen gehobene Flüssigkeitssäule in allen ihren Punkten dieselbe Temperatur habe wie das Bad, worin das Röhrchen eintaucht, was eine schwer zu erfüllende Bedingung ist, wenn diese Temperatur sehr abweicht von der umgebenden. Zwar würde diese Gleichförmigkeit, nach Hrn. Emmett, nicht nöthig seyn, wenn die Capillarhöhe nur von der Temperatur des Meniskus und keineswegs von der Dichtigkeit der übrigen Theile der gehobenen Säule abhängt. Sollte dieser Satz richtig seyn, so würde er den Versuchen eine solche Einfachheit verleihen, dafs ich glaubte, ihn zunächst einer strengen Prüfung unterwerfen zu müssen.

Ein vollkommen reines Haarröhrchen taucht in eine Schale voll Wasser, die sich mittelst einer Weingeistlampe erhitzen läfst. Das Röhrchen ist umgeben von zwei cylindrischen Glashüllen, deren eine fast eben so lang wie die gehobene Flüssigkeitssäule ist, und deren andere viel kürzere, blofs den Scheitel dieser Säule umgiebt. Gekrümmte Glasröhren, eingefügt in die Korkstöpsel, welche die Glashüllen oben und unten verschliessen, erlauben, durch die selben nach Belieben einen Strom kalten oder heifsen Wassers gehen zu lassen.

Zunächst liefs ich durch die Glashülle einen Wasserstrom von der umgebenden Temperatur gehen undisirte mit dem Fernrohr eines Kathetometers nach der Basis des Meniskus. Wenn man nun die flüssige Säule erwärmt, während man den Scheitel und die Schale in ursprünglicher Temperatur erhält, so bemerkt man sogleich ein Steigen des Meniskus. Obgleich ich keine genauen Messungen machen, die Länge der erwärmten Portion also nicht streng bestimmen konnte, so habe ich doch immer gefunden, dafs dieses Steigen fast gleich ist dem, welches aus der Ausdehnung des erwärmten Theils der Säule erfolgen würde.

Der warme Wasserstrom durchstrich hierauf die beiden Glashüllen; sogleich fiel der Scheitel der Säule um eine beträchtliche Gröfse, und dieses Fallen vergrößerte sich noch, wie nach dem Gesagten vorauszusehen, als man den mittleren Theil der Capillarröhre auf die umgebende Temperatur zurückführte.

Hieraus folgt, dafs der Molecular-Zustand des Scheitels der flüssigen Säule, obwohl er auf das Gleichgewicht dieser Säule den hauptsächlichsten Einflufs hat, dasselbe nicht gänzlich bedingt, und dafs es durchaus nothwendig ist, dafs die ganze Höhe eine vollkommen gleichmäfsige Temperatur habe.

Diese Gleichförmigkeit mufs auch zwischen der Temperatur der Schale und der der Röhre bestehen; denn, wenn man das Wasser der Schale erwärmt, während man das Haarröhrchen durch einen kalten Wasserstrom in der anfänglichen Temperatur erhält, gewahrt man, dafs der Meniskus merklich sinkt, obwohl immer wenig. Dieser letztere Umstand, verbunden mit der Betrachtung, dafs die Temperaturgleichheit zwischen zwei so ungleichen Massen von Flüssigkeit schwer zu erreichen ist, haben mich veranlafst zu untersuchen, zwischen welchen Gränzen der Unterschied zwischen den Temperaturen des Bades und der Röhre keinen merklichen Fehler in den Resultaten herbeiführe.

Die Versuche wurden mit demselben Apparat gemacht, der mir zur Bestimmung des weiterhin beschriebenen Höhengesetzes diente. Die Röhre wurde in constanter Temperatur erhalten und das Wasser des Bades erhitzt; ich mafs die Capillarlänge mittelst eines Kathetometers, welches  $\frac{1}{30}$  eines Millimeters angab; ich verglich darauf diese Höhe mit der, welche bei gleichförmiger Temperatur erhalten worden wäre, und leitete daraus die empirische Formel ab. Folgendes waren die Resultate:



Temperatur		Höhe		Unterschied	
der Röhre.	des Bades.	beobachtet.	berechnet.	d. Temper.	d. Höhen.
<sup>0</sup>	<sup>0</sup>	<sup>mm</sup>	<sup>mm</sup>	<sup>0</sup>	<sup>mm</sup>
5,64	5,64	100,745	100,749	0,00	+ 0,004
5,89	10,00	100,705	100,703	+ 4,11	— 0,002
5,71	18,01	100,745	100,736	+ 12,30	— 0,009
5,78	20,78	100,725	100,723	+ 15,00	— 0,002
5,94	22,94	100,685	100,693	+ 17,00	+ 0,008
7,26	33,00	100,395	100,451	+ 25,74	+ 0,056
6,07	34,00	100,625	100,670	+ 27,93	+ 0,045
5,79	44,00	100,675	100,721	+ 38,21	+ 0,046
5,94	55,00	100,625	100,694	+ 49,06	+ 0,069
5,97	57,00	100,635	100,688	+ 51,03	+ 0,053
6,00	57,00	100,615	100,683	+ 51,00	+ 0,068

Hieraus sieht man, daß für Temperaturunterschiede von unterhalb 20 Graden etwa, die Höhenunterschiede innerhalb der Gränzen möglicher Fehler bleiben, da sie nicht 0,01 Millimeter erreichen. Der Fehler, der aus einem Temperaturunterschiede von 58 Graden entspränge, würde bei der angewandten Röhre einen Fehler von 0<sup>n</sup>,4 in der Temperatur der flüssigen Säule entsprechen. Wenn es also durchaus nöthig ist, daß die Capillarröhre in allen Punkten eine gleiche Temperatur habe, so sieht man, daß diese Nothwendigkeit für die Temperatur der Röhre und die des Bades nicht besteht.

Bei Anwendung einer U-Röhre (*siphon*) mit Schenkeln von sehr ungleichem Durchmesser trifft man diese Schwierigkeiten nicht mehr an; denn der Apparat kann ganz in ein Bad von gleichförmiger und constanter Temperatur eingetaucht werden, und man könnte sogar jede Gemeinschaft mit der äußeren Luft, also jede Verdampfung verhindern. Allein die Nothwendigkeit, alsdann mit dem Fernrohr des Kathetometers nach den Niveaus beider Röhren zu visiren, erlaubt nicht, dem weiteren Schenkel einen so großen Durchmesser zu geben, daß jede Capillaritätswirkung darin vermieden wäre. Das erfordert eine sehr unsichere Berichtigung; denn wenn es auch möglich ist, die Steighöhe der Flüssigkeit in dem weiteren Schenkel bei umgebender Temperatur direct zu messen, wird doch diese Messung bei höherer Temperatur schwierig. Und ich weiß nicht,

ob die Beobachter sich je mit dieser nothwendigen Veränderung der Berichtigung beschäftigt haben, einer Veränderung, deren Gesetz gerade das gesuchte ist, so dafs, wenn man die Sache in aller Strenge nimmt, die Aufsuchung des Gesetzes nach dieser Methode, schon die Kenntniß dieses Gesetzes voraussetzt. Ich werde weiterhin zeigen, wie dennoch dieses Problem direct durch den Versuch, und vom Verfahren vollständig unabhängig, gelöst werden kann.

Diese Methode ist indess die einzige, die man auf opake Flüssigkeiten, wie Quecksilber, anwenden kann, die sich in Haarröhrchen herabdrücken. Die von den Beobachtern angewandte Berichtigung war meistens aus den Laplace'schen Tafeln entnommen.

Dieselben Bemerkungen gelten in Betreff der Anwendung einer weiten, als Gefäfs dienenden Röhre, in welcher das Haarröhrchen befestigt ist. Die Berichtigung wird sogar noch unsicherer, wenn man, wie Hr. Frankenheim eine Röhre von nur 6 Millimeter Radius anwendet, da dann der geringste Fehler in der Centrirung des inneren Röhrchens die Form des ringförmigen Meniskus ändert und folglich auch den Werth der Berichtigung. Allein für gewisse sehr flüchtige Flüssigkeiten, wie Schwefeläther, ist dieß Verfahren sehr schätzbar.

Diese Methoden bieten also in ihrer Anwendung experimentelle Schwierigkeiten dar; allein das Princip derselben ist wenigstens vorwurfsfrei. Das läßt sich aber nicht von der sagen, welche Simon erdacht und besonders bei sehr engen Röhren angewandt hat. Durch Versuche, die er aber nicht beibringt, behauptet dieser Beobachter gefunden zu haben, dafs seine und die directe Methode identische Resultate geben. Allein diese Identität scheint deßungeachtet zweifelhaft, besonders für den Fall, wo die Erfahrung sie nicht verificiren konnte, den der sehr feinen Röhren, wo das Verfahren gerade nützlich wird. Hr. Bède macht bemerklich, »dafs der Druck der in der Röhre comprimierten Luft überwinden müsse nicht allein die Anziehung der Röhre zum Wasser, sondern auch die Anziehung der Röhre

zur L  
treibt.  
Luft i  
sers,  
wenn  
nimmt  
die d  
Mano  
aufste  
Ich  
verste  
den V  
Hinde  
würde  
achtung  
mach  
M  
fabre  
E  
gewi  
Win  
die  
Bedi  
füllt.  
Fall  
lich  
nabe  
gewi  
solch  
auch  
V  
unte  
Obe  
entw  
fort  
wel  
1)

zur Luftsäule, die vorrückt und die Wassersäule zurücktreibt. Mit einem Wort, der Ueberschufs des Drucks der Luft im Behälter mufs nicht allein die Capillarität des Wassers, sondern auch die Capillarität der Luft überwinden, wenn man das Wort Capillarität im Sinne der Adhärenz nimmt. Mithin ist der Luftdruck im Behälter stärker als die das Wasser hebende Kraft, und die Wassersäule des Manometers ist länger als die, welche im Haarröhrchen aufsteigt.“

Ich bekenne, den Sinn dieses Einwurfs nicht recht zu verstehen. Will Hr. Bède von der Adhärenz der Luft zu den Wänden der Röhre sprechen, woraus Reibungen und Hindernisse gegen die Bewegung dieser Luft entspringen würden, so fällt der Einwurf von selbst, weil die Beobachtung erst nach dem Eintreten des Gleichgewichts gemacht wird.

Meines Erachtens kann man dem Simon'schen Verfahren ernstere Einwürfe machen.

Es setzt nämlich die Theorie, bei Aufstellung der Gleichgewichtsgleichung der Flüssigkeit, immer voraus, dafs der Winkel, unter welchem die Oberfläche der Flüssigkeit und die der Röhre zusammenstossen, constant sey, und diese Bedingung ist neben einer scharfen Kante nicht mehr erfüllt. Hr. Bertrand hat die Theorie von Gaußs auf einen Fall angewandt, der dem, welcher uns beschäftigt, fast ähnlich ist<sup>1)</sup>; und er hat gezeigt, dafs es für den Meniskus nahe bei einer scharfen Kante eine Unendlichkeit von Gleichgewichtsformen giebt. Der Versuch des Pater Abat ist ein solcher Fall. Für das Simon'sche Verfahren habe ich es auch direct bestätigt.

Wenn, bei dieser Beobachtungsweise, der Meniskus unten an der Röhre angelangt ist, verändert die flüssige Oberfläche fortschreitend ihre Gestalt, bis die Luftblase entweichen kann; es ist klar, dafs auch der Druck sich fortschreitend ändern mufs, ohne dafs man bestimmen kann, welcher Werth anzunehmen sey. Ich habe diese Formver-

1) *Liouville's Journal. T. XIII, p. 204.*

änderungen des Meniskus direct studirt, bei einer Röhre von etwa 1 Millim. Durchmesser und sehr dicken Wänden. Diese Röhre war eingekittet in ein Stück von drei Schenkeln, durch deren einen der Luftdruck ausgeübt wurde, und deren letzterer eine zweite Röhre trug, die bis zu einer grossen Tiefe in ein weites Gefäß von Wasser tauchte. Der Druck wurde sonach in jedem Augenblick gemessen durch die Depression der Flüssigkeit in dieser Röhre unterhalb des constanten Nivaus in dem grossen Gefäß. Indem man den Hahn des Luftbehälters nach und nach öffnete, liess man den Meniskus bis zur Basis der Röhre hinabsteigen; der Druck nahm fortwährend, aber langsam zu; man sah die Flüssigkeit sich immer mehr aushöhlen und endlich die Gestalt einer abgeplatteten Kugel annehmen, deren horizontaler Radius fast dem äusseren Radius der Röhre gleich war. Dann erst entwich die Blase und die Flüssigkeit stieg schnell in der Röhre bis zu einer veränderlichen Höhe, die indess zuweilen 3 Millimeter erreichte.

Für eine solche Röhre kann daher das Verfahren nichts angeben, weil es während der Depression eine Unendlichkeit von Gleichgewichtslagen giebt, und der Meniskus, nachdem die Luftblase entwichen ist, sich nicht mehr am unteren Ende befindet. Bei einer sehr engen Röhre wird die Beobachtung dieser Phänomene schwieriger. Wenn aber, nachdem eine Luftblase entwichen ist, und man das Gleichgewicht erhalten hat, der Druck sehr langsam verstärkt wird, sieht man die flüssige Säule in dem manometrischen Rohre sich um mehrere Millimeter senken, ehe eine zweite Blase erscheint. Der Vorgang muss also so seyn wie in einer weiten Röhre, und es ist unmöglich zu bestimmen, welcher unter allen Werthen des Drucks derjenige ist, der die Capillarrhöhe giebt. Es hält demnach schwer, den durch dieses Verfahren erhaltenen Resultaten ein grosses Vertrauen zu schenken, und zugleich erklärt sich die Verschiedenheit zwischen diesen Resultaten und denen, welche die directe Methode, sorgfältig angewandt, Hrn. Brunner gegeben hat.

Aus dieser Discussion glaube ich folgern zu können, daß von den drei Methoden die erste oder Gay-Lussac'sche jeder anderen vorgezogen werden muß, sobald man sich der Gleichförmigkeit der Temperaturen aller Punkte des Systems versichern kann. Es folgt auch noch daraus, daß die einzigen numerischen Resultate, denen man ein volles Vertrauen schenken kann, die des Hrn. Brunner sind. Daher kann ich den Zustand unserer Kenntnisse in Betreff des Einflusses der Temperatur auf die Capillarphänomene in zwei Sätzen zusammenfassen:

1. Die Steighöhe einer Flüssigkeit in einem Haarröhrchen, das von ihr benäßt wird, wäre nach der mathematischen Theorie proportional der Dichtigkeit der Flüssigkeit. Die Erfahrung giebt ein viel rascheres Abnahme-Gesetz und zeigt, daß die Dichtigkeit nicht allein als Element des Phänomens mitwirkt. Die Ursache dieser Nicht-Uebereinstimmung ist bisher noch niemals aufgesucht.

2. Die Größe, um welche das Quecksilber sinkt in Röhren, die es nicht benäßt, nimmt zu mit der Temperatur, ohne daß bisher die Erfahrung oder die Theorie ein sicheres Gesetz darüber geliefert, noch deutlich die Ursache dieser Zunahme nachgewiesen hätte.

Ich mußte also:

1) Prüfen: das empirische Gesetz der Abnahme der Capillarrhöhe mit der Temperatur.

2) Aufsuchen: den Grund der Divergenz der mathematischen Theorie und der Erfahrung.

3) Wo möglich feststellen: die Verknüpfung der Phänomene des Aufsteigens und Herabsinkens, die gegenwärtig ganz von einander getrennt sind.

Bevor ich den von mir zu diesen Versuchen angewandten Apparat beschreibe, muß ich einige zum Studium der Capillarphänomene nöthige allgemeine Vorsichtsmaßregeln angeben.

Die erste und wichtigste ist: nie anders als mit vollkommen reinen Röhren zu operiren. Allein, woran erkennt man diese vollkommene Reinheit, die Abwesenheit jeder

störenden Ursache? Ich habe darüber die Verfasser früherer Arbeiten vergebens befragt. Insgemein wird angenommen, daß eine Röhre brauchbar sey, wenn die gehobene Säule, nach Aufsaugen, genau den früheren Stand wieder annehme. Allein, wenn man dies Mittel anzuwenden sucht, findet man bald Schwierigkeiten, die auch schon von mehreren Beobachtern angedeutet sind. Wenn man eine wohl gewaschene Röhre, in welcher der Meniskus nach mehrmaligem Aufsaugen stets dieselbe Lage annahm bei constanter Temperatur stehen läßt, findet man oft, daß der Scheitel der Säule nicht fest bleibt, sondern sich eine sehr lange Zeit hindurch senkt. Es ist mir bei meinen vorläufigen Versuchen begegnet, daß in einer Röhre, die ich 14 Stunden lang in einer fast constanten, nicht um  $0^{\circ},1$  schwankenden Temperatur erhielt, die Capillarsäule nach Ablauf dieser Zeit noch keinen festen Stand angenommen hatte. Diese langsame Veränderung, welche Simon und Hr. Bède bei engen Röhren wahrnahmen, hat den Ersteren genöthigt, bei solchen Röhren die besprochene indirecte Methode anzuwenden; und den Zweiten veranlaßt, die Röhren erst 24 Stunden, nachdem er sie zum Versuch hingestellt, zu beobachten. Allein durch Waschen oder, besser noch, durch Anwendung neuer Röhren, die unmittelbar nach ihrer Fabrikation verschlossen wurden, gelingt es, wie auch ihr Durchmesser seyn mag, ein vollkommen constantes Niveau zu erhalten, und diese Constanz erkennt man einfach sogleich daran, daß die Flüssigkeit, nach einer Aspiration oder Depression, genau auf denselben Punkt zurückkommt. Immer habe ich nur diejenigen Versuche als genau betrachtet, welche mit diese Bedingung erfüllenden Röhren angestellt waren, so daß jede Zahl aus einer doppelten Beobachtung hervorging, gemacht nach Aufsaugen des Meniskus über, oder Herabdrücken desselben unter seine normale Gleichgewichtslage.

Die Flüssigkeiten, welche ich zu den Waschungen, wenn

sie nöthig waren, anwandte, sind: verdünnte Salpetersäure, warm oder kalt, verdünnte Schwefelsäure, zuweilen Kalilauge, Alkohol, aber am häufigsten reines oder schwach gesäuertes Wasser, erhitzt bis zum Sieden. Ich werde sogleich die sehr einfache Einrichtung meines Apparats beschreiben, die erlaubte, mehrere Liter der Waschflüssigkeit mit einer sehr grossen Geschwindigkeit durch die Röhren zu treiben, so dafs dieselbe sowohl mechanisch als chemisch wirken konnte.

Eine zweite zur Erlangung genauer Resultate unerlässliche Vorsichtsmafsregel besteht darin, bei jeder Beobachtung den Scheitel der Säule auf denselben Punkt der Röhre zurückzuführen. Man weifs, wie schwierig es ist, Röhren zu finden, die auf einer gewissen Strecke genau kalibriert sind. Ueberdies kann die Operation, durch welche man sich der vollkommenen Cylindricität versichert, die Einführung einer Quecksilbersäule, deren Länge man in verschiedenen Lagen misst, die Wandung der Röhren beschmutzen und sehr lange Waschungen nöthig machen. Und dennoch ist, bei den gewöhnlich befolgten Methoden, diese Regelmäfsigkeit absolut nothwendig, weil die Temperatur-Veränderungen, denen man die Flüssigkeit aussetzt, den Meniskus an verschiedene Punkte der Röhre führen. Auch hat Hr. Brunner die Vorsicht getroffen, bei jeder Temperatur, eine grosse Zahl von Beobachtungen zu machen und dabei die Lage des Meniskus in der Röhre zu verändern; das Mittel aus den Resultaten entsprach dann dem mittleren Radius der Röhre, der nach der Gay-Lussac'schen Methode bestimmt worden war. Diese Langwierigkeiten und die daraus entspringenden Fehler vermeidet man aber offenbar, wenn man zuvor einen Strich auf der Röhre macht und auf diesen beständig bei jeder Beobachtung die Basis des Meniskus zurückführt. Es genügt dann, nach Beendigung der Versuche, die Röhre in diesem Punkt abzuschneiden, und den Durchmesser dieses Querschnitts zu messen.

Ich hatte mich nur wenig mit dieser letzteren Messung zu befassen, da sie nur indirect mit dem Zweck meiner Untersuchungen verknüpft war. Ich glaube indefs, einen Augenblick bei ihr verweilen zu müssen. Da mir, nach dem Angeführten, das Gay-Lussac'sche Verfahren untersagt war, so hatte ich nur die Wahl zwischen dem directen mikrometrischen Verfahren mittelst einer mit einem starken Mikroskop versehenen Theilmaschine und dem Verfahren der *Camera clara*. Das letztere ist von Simon angewandt, allein abgesehen davon, daß es eine große Geschicklichkeit mit dem Instrument erfordert, kann ich ihm nicht den erforderlichen Grad von Genauigkeit zugestehen. Hr. Poiseuille, der sich desselben bei seinen Untersuchungen über den Durchfluß von Flüssigkeiten durch Haarröhrchen ebenfalls bedient hat, hat seit lange eine Fehlerquelle bemerkt, gegen welche man sich vielleicht nicht genug in Acht genommen.« Wenn, sagt er, um das Vergrößerungsvermögen des Mikroskops zu messen, das Mikrometer einen gewissen Ort des Gesichtsfeldes einnimmt, so ist klar, daß jeder Gegenstand, welcher sich an demselben Punkt befindet, ebenso vergrößert wird. Wenn aber der Körper, den man messen will, einen anderen Ort des Gesichtsfeldes einnimmt als das Mikrometer einnahm, wenn z. B. der Gegenstand mehr am Rande des Gesichtskreises liegt, während das Mikrometer, bei Messung des Vergrößerungsvermögens, im Centro war, so wird in Folge der sphärischen Aberration der Gegenstand mehr vergrößert, und wenn man auf ihn das vom Mikrometer angegebene Vergrößerungsvermögen des Mikroskops anwendet, bekommt er größere Dimensionen als er wirklich besitzt. «

Ueberdies theilen die Mikrometer, die man gewöhnlich anwendet, das Millimeter nur in 100 Theile, und man soll angenähert viel kleinere Theile schätzen. Es hält also schwer für Hundertel des Millimeters einzustehen. Nimmt man Mikrometer mit einer größeren Zahl von Abtheilungen, so muß man eine stärkere Vergrößerung anwenden



und die aus der sphärischen Aberration entspringenden Fehler werden noch vergrößert <sup>1)</sup>).

Ich ziehe also vor, bei Anwendung der *Camera clara*, die Durchmesser direct mittelst einer Mikrometerschraube zu messen. Die Einrichtung meines Apparats war genau die einer Theilmaschine, bis so weit, daß man die senkrecht unter dem Mikroskop aufgestellte Röhre beleuchten konnte. Die Schraube gab unmittelbar 0,001 Millimeter an. Das Verfahren hat den Vorzug, die Resultate vollkommen unabhängig von jedem Refractionsfehler zu machen, weil die verschiedenen Punkte der Röhre successiv unter den Faden des Mikroskops gebracht werden. Die Schwankung von einer Beobachtung zur andern erreichte bei einer selben Röhre niemals 0,001 Millimeter.

Die ersten Untersuchungen, die ich vornahm, bezweckten die Prüfung des Brunner'schen Gesetzes der Abnahme der Steighöhe des Wassers bei höheren Temperaturen. Die dabei zu treffenden Vorsichtsmafsregeln habe ich schon angezeigt. Folgendes war der dabei angewandte Apparat; siehe Taf. III, Fig. 2.'

- 1) Dieß würde geschehen, wenn man solche Mikrometer anwendete, wie Hr. Nobert beschrieben (Poggend. Ann. Bd. 85, S. 83) und 1855 in Paris ausgestellt hat. Diese Mikrometer haben Abtheilungen, deren von einer Liniengruppe zur anderen, verschiedener Zwischenraum proportional ist den Wellenlängen der Strahlen des Spectrums, und im äußersten Fall gleich 0,000125 Pariser Linie.

Ich habe im Laufe meiner Versuche auch sehr genaue Untertheilungen des Millimeters in fast 1500 gleiche Theile mit einer linearen Vergrößerung von etwa dem 100 fachen erhalten. Es genügte mir, unter das Objectiv ein Millimeter, getheilt in 100 Theile, und in den Brennpunkt des Oculars ein zweites Millimeter, getheilt in nur 50 Theile, zu legen. Die Theilung des letzteren, vergrößert durch das Ocular allein, projicirte sich auf die schon durch das Objectiv vergrößerte Theilung des ersten, und gab so die Unterabtheilung. Ich zweifle nicht, daß wenn man das Ocular-Mikrometer auf ein bewegliches Diaphragma brächte, das durch eine seitliche Schraube zu bewegen wäre, man sich desselben als eines Verniers bedienen könnte, um sehr kleine Brüche der Abtheilungen des Objectiv-Mikrometers zu schätzen.

Auf einen Fuß mit 3 Stellschrauben ruht ein Kupfergefäß mit doppelter Hülle, enthaltend die Flüssigkeit, in welche das Haarröhrchen taucht. Dieses ist seiner ganzen Länge nach umgeben von einer parallelepipedischen Hülle von Messing, versehen mit zwei Fenstern aus Glas mit Parallelfächen. Tubulaturen in den Seitenwänden des inneren Gefäßes, deren eine durch ein Kautschukrohr mit der Basis der Messinghülle communicirt, erlauben die Hülle des Gefäßes und die des Röhrchens von einem selben Wasserstrom durchlaufen zu lassen, so daß man der Gleichförmigkeit der Temperatur des Systemes sicher ist. Ein Thermometer taucht in die Flüssigkeit des Gefäßes, ein anderes in das der Messinghülle; durch beide wird diese Gleichförmigkeit constatirt.

Um mittelst des Kathetometers die Höhe der Flüssigkeit in der Röhre über dem Niveau des Gefäßes zu bestimmen, visirt man nach dem Meniskus durch die Flüssigkeit der Hülle hin, dann durch die Luft nach dem oberen Ende eines lothrechten Stifts, welcher mit seinem unteren Ende die Flüssigkeit berührt. Es ist also wesentlich, daß die Glasplatte, welche die Hülle verschließt, lothrecht sey und, so viel wie möglich, auch winkelrecht auf der Axe des Fernrohrs. Die Messinghülle muß sich also um ihre Axe drehen können; sie wird getragen durch eine Scheibe, die auf dem Umfang einer Krone ruht, welche an einem Träger mit Schlitten befestigt ist; durch Drehung der Scheibe in der Krone kann man die Hülle leicht in eine solche Stellung bringen, daß die von der Röhre ausgehenden Strahlen, ohne seitliche Ablenkung in das Fernrohr gelangen. Die Stellschrauben erlauben das vordere Glas in vollkommene Senkrechttheit zu bringen, was übrigens auf eine sehr einfache Art geschieht. Man braucht nur das Fernrohr auf einen zuvor auf der Röhre gemachten Strich (es ist derjenige, auf welchen man bei allen Versuchen den Meniskus zurückführt) einzustellen, während die Hülle successive leer und voll Wasser ist. Es ist klar, daß wenn in beiden Fällen das Bild des Striches mit dem Fadenkreuz zu-

sammenfällt, das Fensterglas lothrecht und auf der Axe des Fernrohrs winkelrecht ist. Um dabei rasch zum Ziele zu gelangen, ist die Röhre, welche das Wasser in die Hülse führt, unterbrochen durch ein T-förmiges Stück, welches unter der Hand des Beobachters angebracht ist, und an seinen beiden Armen Hähne trägt. Der eine dient zum Füllen der Hülse mit Wasser, der andere zum Leeren. Durch diese Einrichtung liefs sich vor jeder Beobachtungsreihe in sehr kurzer Zeit die Vertikalität der Fensterscheibe prüfen.

Nach dieser Verification liefs man Wasser durch den Apparat laufen aus einem 60 Liter fassenden Behälter, der seit mehren Stunden gefüllt war, so dafs diefs Wasser sehr nahe die Temperatur des Laboratoriums besafs. Nach einigen Minuten zeigten beide Thermometer eine gleiche Temperatur, die ganze Stunden lang unverändert blieb. Man führte dann den Meniskus auf den auf der Röhre gemachten Strich zurück, indem man nach und nach mittelst einer Pipette etwas Flüssigkeit aus dem unteren Gefäfs fortnahm. Auch versicherte man sich, dafs die Röhre immer vollkommen rein war, indem man die Capillarsäule durch Verdünnen oder Verdichten der über ihr in der Röhre befindlichen Luft hob oder senkte, und nachsah, ob in beiden Fällen der Meniskus auf denselben Punkt zurückkam. Um diese Veränderungen in der Lage des Meniskus leicht bewerkstelligen zu können, hatte ich das obere Ende der Röhre mit einer kleinen Glasglocke bedeckt, befestigt in einem Pfropfen der Tubulatur, durch welche die Capillarröhre ging. Die Luft dieser Glocke wurde verdünnt oder verdichtet vermittelst einer gebogenen Glasröhre und einer langen Kautschukröhre, die dicht beim Beobachter endigte. Diese Vorrichtung hatte noch den Zweck, die Verdampfung des die Wandung der Röhre benässenden Wassers, so wie das Eindringen von Staubtheilchen aus der äufseren Luft zu hindern. Ueberdies erlaubte sie sehr leicht, wenn es nöthig war, die Röhre zu waschen, ohne den Apparat in etwas zu stören. Man

brauchte nur die Röhre, durch Vermittelung eines Ballons und eines Trockenrohrs, mit einer Luftpumpe zu verbinden. Bei den ersten Kolbenzügen strich das Wasser durch die Capillarröhre und bildete zuweilen einen ziemlich hohen Strahl in der kleinen Glocke, und, sey es durch lösende Wirkung oder durch den mechanischen Stofs, führte es alle Unreinigkeiten fort, die in die Röhre eingedrungen seyn konnten. Wollte ich heifses Wasser durchgehen lassen, erhitze ich das Wasser des Gefäßes durch einen Dampfstrom; oft säuerte ich auch das Wasser, und brauchte dann die Vorsicht, die Röhre mit reinem Wasser zu waschen, so lange bis jede Spur von Säure entfernt war. Nur auf diese Weise war ich im Stande, Röhren, die nicht neu waren, vollkommen zu reinigen, und dazu mußte ich sie von mehreren Litern Wasser durchstreichen lassen. Das Wasser, welches die Röhre durchstrichen hatte, konnte übrigens am Ende der Operation nicht wieder eindringen, weil man nur die kleine Glocke zu heben brauchte, um es nach aufsen abfließen zu lassen.

(Schluß im nächsten Heft.)

IV  
de

D  
ren  
ang  
ver  
ger  
um  
unt  
die  
gen  
stru  
her  
wel  
sch  
cifi  
ratu

ciem  
ich  
lirte  
sehr  
gem  
Gew  
gena  
hält.  
ange  
einer  
am

erga  
1) A  
Pog

IV. *Einige Untersuchungen über den Salzgehalt des Meerwassers und dessen Werthe im Mittelländischen und im Atlantischen Meere;*

von A. Erman.

Die zunächst mitzutheilenden Beobachtungen, die ich während einiger Seereisen in der Nähe der Spanischen Küsten angestellt habe, ergaben die Belastung, die man einem unverändert erhaltenen Schwimmer und namentlich einem sogenannten Nicholson'schen Aräometer, hinzufügen mußte, um einen bestimmten Theil seines Volumen unter das zu untersuchende Meerwasser zu tauchen, während sowohl diese Flüssigkeit als der darin schwimmende Körper, eine gemessene Temperatur besaßen. Das dabei gebrauchte Instrument war, bis auf eine äußerst kleine und unten näher zu bestimmende Abnutzung, identisch mit demjenigen, welches ich im Jahre 1837 zur Bestimmung der thermischen Ausdehnung einer Chlornatriumlösung von dem specifischen Gewichte des Meerwassers, zwischen den Temperaturen  $-1^{\circ}$  und  $+20^{\circ}$  R. angewendet habe.

Es können daher hier sowohl der Ausdehnungscoefficient der Aräometer-Substanz angewendet werden, den ich bei dieser früheren Arbeit, durch Wägungen in destillirtem Wasser von verschiedenen Temperaturen, zwischen sehr engen Gränzen bestimmt habe<sup>1)</sup>, als auch die damals gemachten Erfahrungen über die Sicherheit der specifischen Gewichte von Flüssigkeiten, die man durch Ausübung der genannten Methode mit jenem besonderen Instrumente erhält. In der letzten Beziehung erinnere ich, daß sich, am angeführten Orte, der wahrscheinliche Fehler  $\Delta p$ , der zu einer bestimmten Temperatur gehörigen Gewichtsablesung  $p$  am Aräometer, zu

$$\Delta p = \pm 0,11587$$

ergab, unter Umständen wo ein Fehler des gesuchten spe-

1) Annalen der Physik, Bd. 117 S. 85 u. f.

Poggendorff's Annal. Bd. CI.

cifischen Gewichtes, in Theilen seines bei  $0^{\circ}$  stattfindenden Werthes, höchst nahe durch  $\frac{\Delta p}{2982}$  ausgedrückt war. Man blieb daher um  $\pm 0,000039$  oder um etwas weniger als  $\pm \frac{1}{25740}$  unsicher über dasjenige specifische Gewicht, welches zu einer bestimmten Temperatur gehörte. Da aber das specifische Gewicht der damals untersuchten Flüssigkeit für eine Erwärmung um  $1^{\circ}$  R. abnimmt:

bei	$0^{\circ}$	Temperatur, um	0,000107
"	+10	"	" 0,000216
"	+20	"	" 0,000442

so gehören zu vollständiger Erklärung der wahrgenommenen Unsicherheit der Messungen, aus Fehlern in den Temperaturbestimmungen, beziehungsweise bei den drei genannten und während der Beobachtungen vorgekommenen Temperaturen:  $\pm 0^{\circ},37$ ,  $\pm 0^{\circ},18$  und  $\pm 0^{\circ},08$  R. Rechnet man aber nur die Hälfte dieser Fehler in den Thermometerablesungen als wirklich vorgekommene, d. h. nimmt man an, daß man, durchschnittlich während der in Rede stehenden Versuche, über die Temperatur der Flüssigkeit um  $\pm 0^{\circ},10$  unsicher gewesen sey, so bleibt für die Bestimmung des specifischen Gewichtes einer Flüssigkeit mit jenem Nicholson'schen Aräometer, als von der Temperatur unabhängige Unsicherheit nur  $\pm 0,000019$  aber weniger als  $\pm \frac{1}{50000}$  des gesuchten. Da die Fehler von Wägungen, welche, so wie die in Rede stehenden, durch Beobachtung der Gleichgewichtsstellung eines schwimmenden Körpers erfolgen, die Eigenthümlichkeit haben von der Größe des gesuchten Gewichtes so gut als unabhängig zu seyn, so könnte man durch Vergrößerung des Aräometer-Volumens die eben genannte Fehlergrößen sogar noch ferner verengern. Die praktischen Vorzüge dieser Wägungsmethode werden auch wohl, unter andern durch die vortrefflichen Anwendungen, die Tralles von derselben gemacht hat, den meisten Physikern anschaulich seyn. Ich würde sie daher hier kaum erwähnt haben, wenn sie nicht, grade bei Gelegenheit einiger Bestimmungen von Dichtigkeiten des

Meerwassers, aufs entschiedenste geleugnet worden wären. Hr. Mulder sagt nämlich in seiner Arbeit über diesen Gegenstand <sup>1)</sup>, es sey zu bedauern dafs sich Lenz und andere Reisende, zur Bestimmung des specifischen Gewichts des Meerwassers nur des Aräometers bedient hätten <sup>2)</sup> und somit »eines Instrumentes das nicht im Stande ist genaue Resultate zu liefern.« Es ist auch wohl nur in Folge dieser Meinung, dafs der berühmte Chemiker den Dichtigkeitsmessungen die er selbst, freilich mit einer Hebelwaage, aber an Meerwasserproben vornahm, welche sich während mehrerer Monate unverfropft, nur mit leinenen Läppchen bedeckt, in Krügen im unteren Schiffsraum befunden hatten, den Vorzug gegeben hat vor denjenigen, die man mit dem Aräometer ganz leicht an dem jedesmaligen Fundorte der betreffenden Flüssigkeiten und im Augenblicke des Schöpfens desselben erhalten haben würde. Aus diesem Grunde ist es dann aber auch nicht ganz überflüssig zu erinnern, dafs, die Sicherheit der Temperaturbestimmung beidemale gleich vorausgesetzt und unter Annahme völliger Unveränderlichkeit eines in der erwähnten Weise von Java nach Rotterdam gebrachten Fluidum, Hrn. Mulders Dichtigkeitsbestimmungen mit der Hebelwaage dennoch mehr als *dreimal gröfseren Fehlern* ausgesetzt waren, als die meinigen mit dem Aräometer. Zu einem *vollständigen* Urtheil über die Fehler seiner Wägungen wird man zwar in dem zuletzt angeführten Aufsätze nicht befähigt. Der Verfasser bemerkt indessen dafs die von ihm gebrauchte Waage bei Wägungen in Flüssigkeiten, 0,01 eines englischen Granes und mithin ganz nahe an  $\frac{6}{10}$  eines Milligrammes, nur eben noch *angab*. Will man nun aber auch voraussetzen — was offenbar um etwas zu günstig ist — dafs der *wahrscheinliche Fehler* einer einzelnen Wägung in Flüssigkeiten nur eben dieser Gröfse gleich gewesen sey,

1) Annalen der Physik Bd. 115, S. 515.

2) Hr. Lenz gebrauchte ein dem meinigen ganz ähnliches Nicholson'sches Instrument. Vergl. Annalen der Physik Bd. 86, S. 112.

nimmt aber dann hinzu, daß der Auftrieb den Hr. Mulder als Maafs des specifischen Gewichts beobachtete, zwischen 160,4 und 160,9 engl. Grane betrug, so zeigt sich daß seine Resultate im günstigsten Falle, mit Fehlern von  $\pm \frac{1}{160000}$  ihrer eignen Gröfse behaftet geblieben sind, und daher mit  $3\frac{1}{8}$ mal stärkeren als unsere aräometrischen.

Die Reductionselemente für meine Beobachtungen und die Nutzbarmachung derselben habe ich folgendermaßen erhalten. Wenn ein Körper vom wahren Gewicht  $\psi$  mit dem kubischen Ausdehnungscoefficienten  $a$ , nur dadurch im Gleichgewicht gesehen wird, daß sich von ihm ein Theil dessen Volumen bei der Temperatur  $0^\circ$   $v$  beträgt, in destillirtem Wasser von der Temperatur  $t$ , und ein Theil dessen Volumen, bei der Temperatur  $0^\circ$ ,  $v'$  beträgt, zusammen mit  $p$  Einheiten metallener Gewichtsstücke, in Luft von Temperatur  $t$  beim Barometerstande  $b$  befindet, so ist:

$$1. \quad 0 = \psi + p_0 - [v \cdot \pi \cdot w_{(t)} + v' \cdot \pi' \cdot l_{(t, s)}] (1 + a \cdot t)$$

wenn man

$$p_0 - p = -p_0 \frac{\pi' l_{(t, s)}}{\pi \cdot m (1 - \mu t)}$$

setzt und noch versteht

unter  $\pi'$  und  $\pi$  das Gewicht der Volumeinheit Luft bei  $0^\circ$  Temperatur und Barometerstand 336,9 Par. Linien und das Gewicht der Volumeinheit dichtesten destillirten Wassers;

unter  $l_{(t, s)}$  und  $w_{(t)}$  die specifischen Gewichte der Luft bei der Temperatur  $t$  und dem Barometerstand  $b$ , und des Wassers bei der Temperatur  $t$ , beide gegen diejenigen, welche den für ihre Volumeinheit genannten Umständen entsprechen;

unter  $m$  und  $\mu$  aber endlich das specifische Gewicht bei  $0^\circ$  Temperatur und den Ausdehnungscoefficienten der Gewichtsstücke.

Ich habe bei den in Rede stehenden Messungen Grammengewichte gebraucht, von denen alle gröfseren Stücke aus Messing bestehen; ferner das Réaumur'sche Thermometer und ein nach Pariser Linien getheiltes Barometer. Als Vo-



lumeinheit werde ich den Cubikcentimeter anwenden, wodurch sich ergeben:

$$\pi = 1$$

und mithin  $\pi \cdot w_{(t)} =$  dem spec. Gew. des dest. Wassers von Temperatur.  $t$ , gegen dichtestes dest. Wasser.

$$\log(\pi' \cdot l_{(t,s)}) = 7,11377 - 204 \cdot t + 0,46 \cdot t^2 + 129(b - 336,9)$$

wo:  $\log$  den Briggé'schen Logarithmus bedeutet und die Zahlcoefficienten der drei letzten Glieder, Einheiten der fünften Decimalstelle sind;

ferner, bis auf ganz Unmerkliches:

$$p_0 - p = -p \cdot \frac{\pi' \cdot l_{(t,s)}}{8,6}$$

und nach der früheren Bestimmung in diesen Annalen Bd. 117, S. 87:

$$a = 0,00004235.$$

Versteht man nun unter  $\psi$ ,  $v$  und  $v'$  für das von mir gebrauchte Aräometer das wahre Gewicht und die bei  $0^\circ$  Temperatur stattfindenden Volumina der Theile desselben, welche sich bei dessen Schwimmen *unter* und *über* der bezeichneten Stelle seines Halses befinden, so führt die Gleichung I zur Bestimmung dieser drei Hilfsgrößen, wenn man nach einander beobachtet:

$$\text{mit } v = 0 \quad v' = v + v' \quad p = p',$$

$$\text{mit } v = v + v' \quad v' = 0 \quad p = p'',$$

$$\text{und mit } v = v' \quad v' = v \quad p = p''.$$

Im Mittel aus je drei in den Jahren 1853 bis 1857 gemachten und so gut als identischen Wägungen habe ich nun gefunden:

$$\text{bei } t = +12^\circ,75 \quad b = 336,6 \quad p' = -147,182$$

$$» \quad t = +13,30 \quad b = 336,8 \quad p'' = +34,336$$

$$» \quad t = +12,18 \quad b = 337,0 \quad p''' = +32,928$$

und daher nach I:

$$0 = -\psi + 147,160 + v \cdot 0,001221 + v' \cdot 0,001221$$

$$0 = -\psi - 34,331 + v \cdot 0,999625 + v' \cdot 0,999625$$

$$\text{und } 0 = -\psi - 32,923 + v \cdot 0,999820 + v' \cdot 0,001226.$$

Es folgen:

$$\psi = 147,382$$

$$\nu = 180,336$$

$$\nu' = 1,443.$$

Die zuletzt genannten Volumina der beiden Theile des Aräometers habe ich bei der Anwendung desselben im Jahre 1837 bestimmt, zu:

$$180,474$$

$$\text{und } 1,453,$$

auch fand ich damals für das Gewicht des Instrumentes:

$$147,712.$$

Setzt man die bei beiden Bestimmungen gebrauchten Gewichtsinheiten einander völlig gleich voraus, so erklärt sich der Unterschied der Resultate für das Volumen durch eine Abnutzung, welche, wenn  $O$  die Oberfläche des Aräometers bedeutet, eine Dicke von:  $\frac{0,148}{O}$  Centimeter, oder da ich  $O$  durch Messung zu 328,6 gefunden habe, von

$$0,00437 \text{ Millimeter} = \frac{1}{2316} \text{ Pariser Linie}$$

von dem Instrumente hinweggenommen hätte. Die beobachtete Gewichtsabnahme wird gleichzeitig erklärt, wenn diese sehr dünne Schicht das spec. Gewicht 2,23 gegen dichtestes Wasser besessen hat, und da dieselbe zu einem aus Metallfarben (namentlich Bleisalzen und Firnifs) bestehenden Ueberzug des Aräometers gehört, so hat diese Dichtigkeit ebenso wenig Unwahrscheinliches wie die Dicke der Abnutzung, welche, bei häufigem Gebrauche, während eines nahe zwanzigjährigen Zeitraums erfolgt seyn soll. Es würde sich übrigens die Dicke der Abnutzungsschicht auf  $\frac{1}{392}$  Par. Linie vom spec. Gewicht 2,44 reduciren, wenn, wie ich Grund habe zu vermuthen, die in Paris berichtigten Grammes, die ich bei meiner früheren Arbeit gebraucht habe, um  $\frac{1}{10000}$  leichter gewesen wären als die jetzt in Berlin angefertigten.

Nach diesen Vorbereitungen ergibt sich nun zunächst das Gewicht  $s_{(t)}$ , welches der Cubikcentimeter irgend einer Flüssigkeit bei der Temperatur  $t$  besitzt, oder, was dasselbe sagt, deren specifisches Gewicht bei der Tempera-

tur  $t$ , gegen dichtestes Wasser, aus dem Zulagegewicht  $P$ , durch welches das Aräometer bei derselben Temperatur zu dem mehrgenannten Eintauchen in jene Flüssigkeit gebracht wird, nach der Gleichung:

$$0 = \psi + P_0 - \xi - s_{(t)} \cdot v \cdot (1 + at),$$

wo zur Abkürzung wiederum: \*

$$P_0 - P = -P \frac{\pi' \cdot l_{(t, s)}}{8,6}$$

und auch noch:

$$\xi = v' \cdot \pi' \cdot l_{(t, s)} (1 + at)$$

gesetzt sind. Da nun, unter allen Umständen die bei den hiernächst genannten Beobachtungen über Meerwasser vorkamen,

$$P_0 - P - \xi = -0,007$$

statt fand, so galt für diese Beobachtungen mit dem oben nachgewiesenen Werthe

$$\psi - v = -32,954,$$

die zur Rechnung geeignete Beziehung:

$$s_{(t)} = \left[ 1 + \frac{P - 32,961}{180,336} \right] \left( \frac{1}{1 + at} \right)$$

und für sechsstellige Briggé'sche Logarithmen: } II.

$$\log \frac{1}{1 + at} = -18,4 t$$

In der folgenden Tafel ist jeder mit  $s_{(t)}$  überschriebene Werth des spec. Gewichtes eines Meerwassers bei der Temperatur  $t$ , aus den mit  $P$  und  $t$  überschriebenen derselben Horizontalreihe, nach dieser Vorschrift berechnet.

Was die noch übrige Darstellung der bei einerlei Temperatur stattfindenden specifischen Gewichte des Meerwassers von verschiedenen Stellen betrifft, so wären diese Temperatur und die des destillirten Wassers, dessen Dichtigkeit als Einheit genommen wird, willkürlich, wenn man nicht alle neueren Resultate mit denjenigen direct vergleichbar wünschen müßte, welche Hr. Lenz aus seinen zahlreichsten und zuverlässigen Beobachtungen gezogen hat <sup>1)</sup>.

Ich habe deshalb ebenso wie dieser Beobachter aus dem

1) Annalen der Physik Bd. 86, S. 119 u. f.

specifischen Gewicht  $s_{(t)}$  des Meerwassers von der Temperatur  $t$  gegen dichtestes destillirtes Wasser, des spec. Gewichts  $s$  abgeleitet, welche dasselbe Meerwasser bei  $+14^{\circ}$  R. gegen destillirtes Wasser von  $+14^{\circ}$  R. besessen haben würde. Bezeichnet man daher noch mit  $f_{(t)}$  das spec. Gewicht eines Meerwassers bei einer beliebigen Temperatur  $t$ , so hat man

$$s = s_{(t)} \cdot \frac{f_{(14)}}{w_{(14)} \cdot f_{(t)}}$$

zu setzen und dabei nach Hällströms Untersuchungen

$$w_{(14)} = 0,9989458$$

anzunehmen. Die Werthe von  $f_{(t)}$  und demnächst die zur Nutzbarmachung aller Beobachtungen über das specifische Gewicht des Meerwassers unerläßlichen Werthe von  $\frac{s}{s_{(t)}}$  habe ich bei dieser Gelegenheit so berechnet und zusammengestellt, wie sie einerseits aus der von Hrn. Lenz gemachten Verbindung seiner eigenen Beobachtungen mit meinen frühern über die thermische Ausdehnung einer Chlornatriumlösung für die  $s = 1,027$  war, und andererseits aus meiner späteren Arbeit über denselben Gegenstand mit  $s = 1,0248$ , folgen. Die aus der letztern folgenden Werthe von  $f_{(t)}$  entsprechen dem in diesen Annalen Bd. 117, S. 90 angegebenen Ausdruck und die hiernächst angegebenen Werthe von  $\log \frac{s}{s_{(t)}}$  haben die Einheit der *sechsten* Stelle Briggscher Logarithmen zum Maafs.

Tafel über die thermische Ausdehnung des  
Meerwassers.

t Réaumur	$f(t)$		$\log \frac{s}{s(t)} = \log \frac{f(t)}{w^{(11)} \cdot f(t)}$	
	bei $s = 1,027$	bei $s = 1,0248$	bei $s = 1,027$	bei $s = 1,0248$
	nach		nach	
	Lenz.	Erman.	Lenz.	Erman.
0	1,000000	1,000000	— 985	— 638
1	0,999795	0,999890	— 896	— 590
2	589	775	— 807	— 540
3	382	653	— 717	— 487
4	173	522	— 626	— 430
5	0,998959	381	— 533	— 370
6	741	230	— 438	— 303
7	516	067	— 340	— 230
8	285	0,998890	— 239	— 152
9	045	699	— 135	— 69
10	0,997796	492	— 26	+ 18
11	536	267	+ 86	+ 115
12	265	025	+ 205	+ 221
13	0,996920	0,997763	+ 329	+ 334
14	682	480	+ 458	+ 458
15	369	174	+ 594	+ 591
16	042	0,996846	+ 737	+ 733
17	0,995693	493	+ 889	+ 889
18	328	114	+ 1049	+ 1053
19	0,994943	0,995707	+ 1217	+ 1229
20	538	273	+ 1388	+ 1419
21	110	0,994808	+ 1581	+ 1623
22	0,993660	313	+ 1777	+ 1839
23	186	0,993786	+ 1985	+ 2069
24	0,992686	225	+ 2203	+ 2310
25	158	0,992630	+ 2434	+ 2575

Für Beobachtungen bei denen die Temperatur zwischen  $+10^\circ$  und  $+22^\circ$  betrug, sind die beiden Reductionen beinahe übereinstimmend; während sie aus einerlei  $s_{(1)}$ , wenn es bei  $0^\circ$  beobachtet wäre, zwei um etwa  $\frac{1}{1230}$  vom spec. Gewicht des destillirten Wassers verschiedene Resultate bilden würden und somit zwischen beiden einen eben so starken Unterschied wie der von  $0^\circ$  an, durch  $4^\circ$  bis  $5^\circ$  Temperatur hervorgebrachte. Ein beträchtlicher Theil desselben liegt übrigens an dem verschiedenen Salzgehalt der Lösungen

auf die sich die beiden Reductionsvorschriften beziehen und man hat daher eine der ersten oder der zweiten Vorschrift etwas näher liegende Zahl anzuwenden, je nachdem das reducirte spec. Gewicht  $s$ , näher an 1,027 oder an 1,0248 liegen wird <sup>1)</sup>).

Es folgen nun hier meine Beobachtungen und deren Resultate, zu denen ich die geographische Lage der Punkte für die sie gelten, nach einer durch Peilung von Küstenpunkten und durch die neusten französischen Seekarten hinlänglich berichtigten Cursrechnung, hinzugefügt habe.

- 1) Ich habe mit unsern Resultaten auch die Arbeit von G. Karsten (Karsten's Archiv für Bergbau u. s. w. Bd. XIX, S. 1 und Fortschritte der Physik Bd. I, S. 43) verglichen, in welcher das spec. Gewicht der Chlornatriumlösungen von bis zur Sättigung reichendem Gehalte als Function dieses Gehaltes und der Temperatur dargestellt ist. Sie giebt für die sowohl von Hrn. Lenz als von mir untersuchte Lösung, für welche  $s=1,027$  ist:

$$f(t) = 1 - 0,88006 \cdot t \cdot 10^{-4} - 0,92236 \cdot t^2 \cdot 10^{-5} + 0,56221 \cdot t^3 \cdot 10^{-7}$$

und für die später von mir untersuchte, für welche  $s=1,0248$  betrug:

$$f(t) = 1 - 0,76290 \cdot t \cdot 10^{-4} - 0,93958 \cdot t^2 \cdot 10^{-5} + 0,56953 \cdot t^3 \cdot 10^{-7}$$

Diese Ausdrücke unterscheiden sich in ihren Resultaten weit weniger von den aus unsern Versuchen hervorgehenden (in dies. Annalen Bd. 86 und Bd. 117) als man nach dem Verhalten der einzelnen in ihnen vorkommenden Coëfficienten zu den entsprechenden in unsern Ausdrücken für  $f(t)$  vermuthen dürfte, denn man findet für die Lösung von  $s=1,027$

$f(t)$ nach			
$t$	Lenz	Karsten	L. — K.
0°	1,000000	1,000000	0
10	0,997796	0,998254	— 458
20	0,994538	0,985001	— 463

und für die Lösung von  $s=1,0248$

	Erman	Karsten	E. — K.
0°	1,000000	1,000000	0
10	0,998492	0,998354	+ 138
20	0,995273	0,995171	+ 102

## 1853.

	Nördliche Breite	Länge Ost von Paris	Beobachtet.		Specifisches Gewicht des Meerwassers		
			Temperatur $t$	Zulagegewicht $P$	von der Temperatur gegen dichtestes Wasser ( $\sigma(t)$ )	bei $+14^{\circ}$ gegen Wasser von $+14^{\circ} - (s.)$ Reducirt nach	Erman.
I. Juli 27. Marseille im innern Hafen	43° 17',5	3° 2',0	+ 20°,5	36,622	1,019415	1,022909	1,022989
II. Juli 29. Marseille, Mittelländ. Meer, vor dem Hafen . . . . .	43° 17',2	3° 1',2	+ 21°,0	37,556	1,024571	1,028308	1,028406
III. Juli 29. Marseille an derselben Stelle	43° 17',2	3° 1',2	+ 21°,0	37,534	1,024448	1,028183	1,028281
IV. Juli 31. Mittelländ. Meer zwischen Port Vendre und Barcelona . . .	41° 38',0	0° 41',0	+ 19°,5	37,776	1,025853	1,028936	1,028976
V. August 2. Mittelländ. Meer zwischen Barcelona und Valencia . . . .	40° 56',0	359° 8',0	+ 20°,5	37,723	1,025512	1,029026	1,029110
VI. August 6. Mittelländ. Meer bei Carthagena . . . . .	37° 35',7	356° 41',3	+ 21°,0	37,708	1,025408	1,029145	1,029243
VII. August 24. Mittelländ. Meer. In Malaga an der Küste . . . . .	36° 43',8	353° 13',5	+ 20°,0	37,708	1,025451	1,028734	1,028810
VIII. August 28. Atlantisches Meer zwischen Gibraltar und Cadix . . . .	36° 15',0	351° 29',0	+ 17°,0	37,708	1,025582	1,027686	1,027686
IX. Sept. 14. Atlantisches Meer bei Caril	42° 29',5	348° 47',0	+ 15°,3	37,646	1,025312	1,026791	1,026785
X. Sept. 21. Atlantisches Meer. Bucht von Santander bei Hochwasser . .	43° 28',6	353° 51',0	+ 16°,5	37,324	1,025312	1,025400	1,025395

An den Stellen die für die erste Beobachtung bei Marseille und für die letzte bei Santander bezeichnet sind, waren das specifische Gewicht und der darays zu schliessende Salzgehalt, offenbar durch den Einfluss von Flusswasser, bedeutend unter die normalen Werthe für dieselben Gegenden verkleinert und es münden in der That in den Marseiller Hafen eine Ableitung von der Durance, welche die ganze Stadt mit Trinkwasser versorgt und in die Bucht von Santander einige Bäche von beträchtlichem Gefälle. Der zuerst genannte Umstand mag wohl auch noch, wie wohl bei weitem schwächer, auf die unter II und III angeführte Dichtigkeit des Meerwassers vor dem Eingang des Marseiller Hafen gewirkt haben; denn obgleich diese dem grössten der bisher im Atlantischen Meere beobachteten Werthe ganz nahe kommt und das Maximum der im grossen Ocean vorgekommenen Dichtigkeiten sogar übertrifft, so liegt sie doch beträchtlich unter den unter IV bis VII angeführten Resultaten, welche sich für das specifische Gewicht des Mittelländischen Meeres theils in offener See, theils sogar, während der regenlosen Jahreszeit, an der Andalusischen Küste ergeben haben.

Wenn man das Mittel aus beiden Reductionsarten anwendet, so folgt aus diesen Beobachtungen durchschnittlich:  
für das Mittelländische Meer

bei  $30^{\circ} 14'$  Breite das spec. Gewicht  $s = 1,028998$

und für das Maximum des beobachteten

spec. Gew. im Mittelländischen Meere

bei  $37^{\circ} 35', 7$  Br. }

»  $356^{\circ} 41', 3$  O. v. Paris } . . .  $s = 1,029194$ .

Die von Hrn. Lenz beobachteten absoluten Maxima des spec. Gewichtes des Meerwassers zwischen den Wendekreisen, betragen dagegen nur

im Atlantischen Meere:

bei  $20^{\circ} 34'$  Nördl. Br. }

»  $317^{\circ} 40'$  O. v. Paris } . . .  $s = 1,028550$

und im Grossen Ocean

bei  $17^{\circ} 0'$  Nördl. Br. }

»  $238^{\circ} 40'$  O. v. Paris } . . .  $s = 1,028086$ ,



so dafs das Maximum der spec. Gewichte im Mittelländischen Meere die entsprechenden Werthe für die Umgebungen des Aequators, um respective 0,000644 und 0,001108 d. h. um etwa  $\frac{1}{4}$  und  $\frac{1}{2}$  des gesammten Dichtigkeits-Unterschiedes übertrifft, der bis zu etwa 55° Breite in den offenen Oceanen beider Halbkugeln nachgewiesen ist.

Man wird diese, nur vergleichungsweise sehr beträchtlichen, Differenzen in der Dichtigkeit des Meerwassers weder einer Abhängigkeit dieser Erscheinung von der Zeit, noch wohl gar einer Unsicherheit ihrer Messung zuschreiben, wenn man sich von der meist sehr vollkommenen Uebereinstimmung der neueren Angaben über dieselbe für gleich gelegene Punkte überzeugt hat. So entspricht z. B. meiner Bestimmung für das Atlantische Meer,

$$\begin{array}{l} \text{bei } 36^{\circ} 15' \text{ Nördl. Br. } \} \\ \text{„ } 357 \quad 29' \text{ O. v. Paris } \} \end{array} \quad . . \quad s = 1,027686$$

das Mittel von sechs Angaben von Lenz, welches ergibt

$$\begin{array}{l} \text{für } 36^{\circ} 25' \text{ Nördl. Br. } \} \\ \text{„ } 339^{\circ} 43' \text{ O. v. Paris } \} \end{array} \quad . . \quad s = 1,027672,$$

und man findet auch die oben erwähnten Resultate von Hrn. Mulder mit denen von Hrn. Lenz für einander nahegelegene Punkte des Atlantischen Meeres meist innerhalb ihrer Fehlergränzen übereinstimmend, wenn man sich erinnert, dafs ein jedes der ersteren zuvor, nach der obigen Bezeichnung, mit  $\frac{w(90,77) f(140)}{w(140) f(90,77)}$  zu multipliciren, oder hinlänglich nahe um 0,00045 zu vermindern ist.

Was nun die in den verschiedenen Meeren enthaltenen Salzungen betrifft, so wären sie mit beträchtlicher Sicherheit bekannt, wenn man die Dichtigkeit des Meerwassers mit der einer reinen *Chlornatriumlösung* von, dem Gewichte nach, gleichem Gehalte verwechseln dürfte. Wird nämlich mit  $s$  das Gewicht des Chlornatriums bezeichnet, welches die Gewichtseinheit einer solchen Lösung enthält, während  $s_1$  ihr spec. Gewicht bei der Temperatur von  $+15^{\circ}$  R. ge-

gen Wasser von derselben Temperatur bedeutet, so hat J. A. Bischof nach Versuchen die er vollständig angiebt<sup>1)</sup> gefunden:

$$\varepsilon = 0,5953995 + 0,0081936 \cdot s_1 - 0,6035931 \cdot \frac{1}{s_1}.$$

Es entspricht diesem unter andern die Form:

$$s_1 = 1 + 0,7030854 \cdot \varepsilon + 0,2095565 \cdot \varepsilon^2 - 0,0224183 \varepsilon^3 \\ - 2a \cdot S \cdot \sin^2 \frac{u}{2}.$$

wenn:  $\sin u = \frac{\sqrt{q}}{S}$  gesetzt und die Zahlwerthe:

$$q = \varepsilon^4 (0,0527678 - 0,0124736 \cdot \varepsilon + 0,0006672 \cdot \varepsilon^2)$$

$$S = 1 + 0,1069798 \cdot \varepsilon + 0,2414422 \cdot \varepsilon^2 - 0,0258294 \cdot \varepsilon^3$$

und  $a = 0,8679366$  angewendet werden.

Der Ueberschufs der vier ersten Glieder des vorstehenden Ausdruckes für das spec. Gewicht über dessen vollständigen Werth ergibt sich hiermit beispielsweise wie folgt. Er beträgt für:

$s$	$2a \cdot S \cdot \sin^2 \frac{u}{2}$
0,000	0,0000000
25	0,0000000
50	0,0000001
75	0,0000007
0,100	0,0000022
25	0,0000053
50	0,0000109
75	0,0000203
0,200	0,0000339
25	0,0000536
50	0,0000809
0,275	0,0001175

Diese Gröfse bleibt daher für Lösungen welche bis zu 5 Proc. Chlornatrium enthalten, und um so mehr für die-

1) Annalen der Physik Bd. 35, S. 311 u. f.

jenigen welche nicht concentrirter sind als das Meerwasser, völlig unmerklich, während sie auf nahe gesättigte Lösungen von Chlornatrium einen durchaus nicht zu vernachlässigenden Einfluss ausübt.

Hr. Karsten scheint Dieses übersehen zu haben, indem er als Resultat der Bischof'schen Arbeit, die nur bis zu  $\varepsilon^3$  fortgesetzte Entwicklung ihres vollständigen Ausdrucks, mit einer ähnlichen vergleicht, die er aus eigenen Beobachtungen geschlossen hat <sup>1)</sup>. Für das mit  $s_1$  bezeichnete spec. Gewicht von Chlornatriumlösungen bei  $+15^\circ$  R. gegen Wasser von derselben Temperatur wird diese letztere zu:

$$s_1 = 1 + 0,7155133 \cdot \varepsilon + 0,0793443 \cdot \varepsilon^2 + 0,4119930 \cdot \varepsilon^3$$

und es ergibt sich mithin, wenn man die Resultate der Karsten'schen Arbeit mit K, die der Bischof'schen mit B bezeichnet, der Ueberschufs  $K - B$  wie folgt:

$\varepsilon$	$K - B$
0,000	+ 0,0000000
25	+ 0,0002361
50	+ 0,0003503
75	+ 0,0003836
0,100	+ 0,0003772
25	+ 0,0003716
50	+ 0,0004115
75	+ 0,0005357
0,200	+ 0,0007863
25	+ 0,0012061
50	+ 0,0018374
0,275	+ 0,0027223.

Man wird die neuere Beobachtungsreihe wohl kaum zu ungünstig beurtheilen, wenn man ihr ein doppelt so großes Gewicht wie der sorgfältigen älteren beilegt. Der obenstehenden Vergleichung zufolge hat man aber dann die

1) Karsten in d. Fortschritte der Physik u. s. w. Bd. 1, S. 53 u. f.

nach dem Karsten'schen Ausdruck berechnete spec. Gewichte bei kleineren Gehalten etwa bis auf 1,5 Einheiten der vierten und für nahe gesättigte Lösungen bis auf eine Einheit der dritten Stelle für sicher zu halten. Bei dem umgekehrten Schlusse von dem spec. Gewichte einer Chlornatriumlösung auf den Gehalt derselben, ist hiernach der letztere beziehungsweise bis auf etwa  $\frac{1}{240}$  und  $\frac{1}{190}$  seiner eigenen Gröfse sicher, je nachdem derselbe 5 Proc. oder 25 Proc. von dem Gehalte der Lösung beträgt. Ich halte es für sehr wahrscheinlich, dafs diese, gegen die Schärfe der Bestimmung des spec. Gewichtes immer noch sehr beträchtliche Unsicherheit von dem Versuche der Beobachter, das angewandte Chlornatrium direct zu wägen, herührt. Man kann nämlich eine absolute Trockenheit dieses Salzes so wenig erhalten, dafs man die Menge desselben in einer gegebenen Lösung nur durch Wägung des aus seinem Chlor dargestellten Chlorsilbers bestimmen sollte.

Es sind hiernächst noch unter  $a$ ,  $b$  und  $c$  die Coëfficienten von  $\epsilon$ ,  $\epsilon^2$  und  $\epsilon^3$  so angegeben, wie man sie nach Karstens Beobachtungen anwenden mufs, um die spec. Gewichte von Chlornatriumlösungen respective bei  $+14^\circ$  R. und bei  $+6^\circ,4$  R., ein jedes gegen Wasser von derselben Temperatur, zu erhalten:

	$a$	$b$	$c$
bei $+14^\circ$ R.	$+0,718295$	$+0,073329$	$+0,41189$
» $+6^\circ,4$	$+0,743240$	$+0,024632$	$+0,41144$

Mit Hülfe der letzteren habe ich nun die Chlornatriumgehalte berechnet, die zu einem jeden von denjenigen specifischen Gewichten gehören würden, welche Gay-Lussac und Despretz an Meerwasserproben, von denen das Gewicht der festen Bestandtheile durch Abdampfung bestimmt war, gefunden haben <sup>1)</sup>. Die folgende Zusammenstellung enthält die von ihnen beobachteten Werthe unverändert, so wie sie bei der Temperatur von  $8^\circ$  Centes. oder  $+6^\circ,4$  R. gegen Wasser von derselben Temperatur erhalten wurden.

1) Annalen der Physik Bd. 63, S. 202.

Zugehöriger Salzgehalt  
beobachtet

Spec. Gewicht bei $+6^{\circ},4$ R.	im Meere.	in Chlornatrium- lösungen.
1,0272	0,0348	0,03653
1,0275	0,0357	0,03693
1,0278	0,0348	0,03733
1,0278	0,0377	0,03733
1,0283	0,0367	0,03800
1,0284	0,0357	0,03813
1,0286	0,0370	0,03840
1,0288	0,0375	0,03867
1,0289	0,0368	0,03880
1,0290	0,0367	0,03894
1,0291	0,0371	0,03907
1,0293	0,0361	0,03934
1,0204	0,0363	0,03947
1,0294	0,0376	0,03947
1,0297	0,0375	0,03987.

Der Gang der in den Meerwasserproben beobachteten Gehalte läßt zwar starke zufällige Fehler in denselben vermuthen. Das unerwartete Resultat einer Vergleichung der dritten und zweiten Spalte der vorstehenden Tafel: *dafs Chlornatriumlösungen, zu gleichem spec. Gewicht, eines weit stärkeren Gehaltes als Meerwasser bedürfen sollen*, kann aber durch diese zufälligen Fehler der Gay-Lussac'schen Arbeit durchaus nicht erklärt werden. Wenn nämlich die zu der Temperatur  $+6^{\circ},4$  R. gehörigen spec. Gew. des Meerwassers mit  $s_{\text{II}}$  und die Salzgehalte mit  $\varepsilon$  bezeichnet werden, so ist es ausgemacht, *dafs* die in der zweiten Spalte genannten Werthe von  $\varepsilon$ , bis auf ihre zufälligen Fehler, der Bedingung:

$$\varepsilon = \alpha + \beta (s_{\text{II}} - 1,0272),$$

in der  $\alpha$  und  $\beta$  zwei constante Werthe bezeichnen, entsprechen müssen. Versucht man nun zuerst diese beiden Werthe den Beobachtungen gemäß zu bestimmen, so erhält man als wahrscheinlichstes Resultat:

$$\alpha = 0,03558 \quad \beta = 0,6528.$$

Die beobachteten Werthe von  $\varepsilon$  werden dadurch bis auf den mittleren Fehler:  $\pm 0,00081$  dargestellt und es behalten

das berechnete $\alpha$ den mittleren Fehler:	$\pm 0,00044$
wahrscheinl. Fehler:	$\pm 0,00030$
das berechnete $\beta$ den mittleren Fehler:	$\pm 0,2629$
wahrscheinl. Fehler:	$\pm 0,1773$

Die auf diese Weise erhaltene Angabe von  $\beta$  bleibt einem Fehler ausgesetzt, dessen Gröfse sowohl die Unstatthaftigkeit ihrer Ableitung aus den vorliegenden Beobachtungen beweist, als auch den Widerspruch erklärt in dem sie mit anderweitigen Erfahrungen über dieselbe Gröfse steht. Ich habe deshalb nun dasjenige  $\alpha$  gesucht, welches den Gay-Lussac'schen Beobachtungen am besten entspricht, wenn zugleich der Werth

$$\beta = 1,2560$$

angenommen wird, zu welchem ich auf einem weiter unten zu erwähnenden Wege gelangt bin. — Es folgt dann:

$$\alpha = 0,03469,$$

während die beobachteten Werthe von  $\varepsilon$  bis auf den mittleren Fehler  $\pm 0,00093$  dargestellt werden und in  $\alpha$  zurückbleiben

der mittlere	Fehler: $\pm 0,00024$
» wahrscheinl.	Fehler: $\pm 0,00016.$

Den demnächst für *Meerwasser* gültigen Ausdruck:

$$\varepsilon = 0,03469 + 1,2569 \cdot (s_{\text{u}} - 1,0272)$$

hat man nun mit dem für *Chlornatriumlösungen* entsprechenden:

$$\varepsilon = 0,03653 + 1,3394 \cdot (s_{\text{u}} - 1,0272)$$

zu vergleichen, um sich zu überzeugen, dafs der Unterschied zwischen beiden nicht von *zufälligen Fehlern* der Gay-Lussac'schen Versuche herrühren kann. Da nämlich dieser Unterschied 5,1 Procent des ganzen Salzgehaltes, oder von dem Gewichte der Lösung 0,00184 beträgt, so ist er 11mal gröfser als der wahrscheinliche Fehler des

Resultates jener Versuche und sein zufälliges Vorkommen ist demnach mit vollem Rechte *unmöglich* zu nennen <sup>1)</sup>).

Es bedarf aber kaum der Erinnerung, daß hierdurch gegen einen constanten Fehler der Gay-Lussac'schen Versuche, d. h. gegen irgend einen Umstand, welcher *alle* gesuchten Salzgehalte in etwa gleichem Maasse zu klein ergeben hätte, durchaus nichts bewiesen ist. Unter andern hätte die starke Rothglühhitze der die zu wägenden Rückstände der abgedampften Flüssigkeiten ausgesetzt wurden, etwa einen solchen constanten Gewichtsverlust veranlassen können, und es schien mir deshalb nicht überflüssig durch einige andere Versuche eine Controlle der Gay-Lussac'schen herbeizuführen.

Der Ueberschufs der Dichtigkeit des Meerwassers über

- 1) Da nämlich die Anzahl  $n$  der zwischen zweien Gränzen  $a$  und  $b$  enthaltenen Fehler durch

$$n = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_a^b e^{-xx} . dx$$

ausgedrückt ist, wenn die aller möglichen Fehler als Einheit genommen wird, und da für den *wahrscheinlichen Fehler*  $x = 0,47694$  ist, so erhält man für die Anzahl der Fehler die das 11fache des wahrscheinlichen übertreffen, ausgedrückt durch die Zahl der zwischen 0 und  $\infty$  enthaltenen, den Ausdruck:

$$\frac{\sqrt{\pi}}{2 \int_p^{\infty} e^{-xx} . dx}$$

wenn  $p = 5,24634$  gesetzt wird. Durch die Beziehung:

$$(1-\nu) \int_p^{\infty} e^{-xx} . dx = e^{-pp} \left[ \frac{1}{2p} - \frac{1}{2^2 \cdot p^3} + \frac{1 \cdot 3}{2^3 \cdot p^5} \dots + \frac{1 \cdot 3 \cdot 5 \dots 2\mu - 3}{(-2)^\mu \cdot p^{2\mu - 1}} \right],$$

in welcher  $\nu < \frac{1 \cdot 3 \dots 2\mu - 1}{(-2)^\mu \cdot p^{2\mu}}$  sehr bald verschwindend klein wird, finde ich daß unter je: 8 Billionen 501950 Millionen Fehlern nur *einer* ist, der das 11fache des wahrscheinlichen erreicht oder überschreitet. Man kann daher jene von dem Unendlichen nicht mehr praktisch verschiedene Zahl gegen 1 dafür verwetten, daß der Unterschied beider oben verglichenen Werthe nicht von zufälligen Fehlern der Gay-Lussac'schen Beobachtungen herrührt.

die einer Chlornatriumlösung von gleichem Gehalte kann, wenn er sich überhaupt bestätigt, nur von den Salzen herühren, welche in demselben einen Theil des Kochsalzes ersetzen und es war daher zu entscheiden, ob in der That eines oder mehrere von diesen Salzen dem sie auflösenden Wasser, bei gleicher Menge, ein beträchtlich stärkeres specifisches Gewicht als Chlornatrium ertheilen.

Ich habe zu diesem Ende die Versuche deren Resultate hiernächst angeführt sind, über die specifischen Gewichte der Lösungen von *schwefelsaurem Natron*, *Chlormagnesium* und *Chlorcalcium*, welche noch außer dem *Chlornatrium* im Meerwasser vorkommen, und zur Vergleichung auch einige über Lösungen von *Chlorbarium* angestellt. Das auch hier mit  $\varepsilon$  bezeichnete Gewicht des *wasserfreien* Salzes in der Gewichtseinheit einer Lösung habe ich für das *schwefelsaure Natron* durch directe Wägung der aufzulösenden Quantität, in *vollständig fatescirtem Zustand*, bestimmt und für das *Chlorcalcium* durch Wägung des geschmolzenen *Chlorsilbers*, welches ein bekanntes Gewicht der Lösung von zu bestimmendem Gehalte lieferte. Es ist dabei das Aequivalentenverhältniß  $(\text{Cl Ag}) = 2,586659 (\text{Cl Ca})$  angewendet. Den Gehalt der *Chlorbariumlösungen* habe ich auf dem doppelten Wege der Bestimmung ihres Chlorgehaltes durch das eben genannte Mittel und ihres Barytgehaltes durch Niederschlagung und Wägung desselben als schwefelsauren Baryt erhalten, wobei die angenommenen Aequivalentenverhältnisse:  $(\text{Cl Ag}) = 1,380953 (\text{Cl Ba})$  und  $(\ddot{\text{S}} \text{Ba}) = 1,12096 (\text{Cl Ba})$  hinreichend übereinstimmende Resultate lieferten. Chlormagnesiumlösungen von dem Gehalte  $\varepsilon$  erhielt ich endlich, indem ich  $m'$  Gewichtstheile einer Lösung von Chlorbarium, deren Gehalt  $\varepsilon_1$  auf die genannte Weise bestimmt war, zu  $m''$  Gewichtstheilen einer Lösung von schwefelsaurer Magnesia setzte, deren Gehalt  $\varepsilon_2$  durch Wägung des von ihr gelieferten schwefelsauren Barytes unter Annahme von  $(\ddot{\text{S}} \text{Ba}) = 1,919103 (\ddot{\text{S}} \text{Mg})$  erhalten wurde, nachdem zuvor:



$$\frac{1}{\varepsilon} = 1 + q' \cdot \frac{1-\varepsilon'}{\varepsilon'} + q'' \cdot \frac{1-\varepsilon''}{\varepsilon''}$$

$$\text{und dann } m' = q' \cdot \frac{\varepsilon}{\varepsilon'} \quad m'' = q'' \cdot \frac{\varepsilon}{\varepsilon''}$$

mit  $q' = \frac{(\text{Cl Ba})}{(\text{Cl Mg})} = 2,159191$  und  $q'' = \frac{(\ddot{\text{S}} \text{ Mg})}{(\text{Cl Mg})} = 1,261198$  gerechnet waren.

Die hiernächst unter  $s$  angegebenen spec. Gewichte der Lösungen, die theils direct durch diese Mittel dargestellt waren, theils aus den direct erhaltenen durch Hinzufügung oder Hinwegnahme gewogener Quantitäten von Wasser, sind wiederum bei  $+14^\circ \text{ R.}$  gegen Wasser von derselben Temperatur zu verstehen. Die Wägungen geschahen bei Temperaturen, welche diesem Werthe möglichst nahe lagen. Um aber ihre Resultate genau auf dasjenige, was sie bei  $+14^\circ \text{ R.}$  gewesen seyn würden, reduciren zu können, habe ich zunächst aus denjenigen meiner Versuche, welche dazu geeignet waren, den Ausdehnungscoëfficienten der fraglichen Lösungen abgeleitet. Es ist einem jeden der hier folgenden Resultate der ihm unter sonst gleichen Umständen, aber nach Ersatz des untersuchten Salzes durch Chlornatrium, entsprechende Werth hinzugefügt.

Gehalt $s$	Temp. nach Réaum.	Abnahme des spec. Gewichtes durch eine Temperaturzunahme um $1^\circ \text{ R.}$ für eine Lösung			
		von:		von:	
0,033	$+15^\circ$	$\ddot{\text{S}} \text{ Na}$	0,00037	Cl Na	0,00033
0,033	$+26$	$\ddot{\text{S}} \text{ Na}$	0,00040	Cl Na	0,00046
0,060	$+16$	$\ddot{\text{S}} \text{ Na}$	0,00038	Cl Na	0,00040
0,100	$+15$	Cl Mg	0,00043	Cl Na	0,00046
0,050	$+25$	Cl Ba	0,00040	Cl Na	0,00047.

Man darf aus ihnen, da sie nur gelegentlich erhalten wurden, kaum mehr schliessen als daß die theilweise Ausdehnbarkeit der betreffenden Lösungen von der der Kochsalzlösungen von gleichem Gehalt *nur wenig* verschieden ist und ich habe daher auch, in den Fällen, wo für die kleinen Temperatur-Reductionen meiner Wägungen keine directen

Versuche vorlagen, dieselben von der jedesmal entsprechenden Chlornatriumlösung entnommen. Hiermit ergaben meine Beobachtungen folgende Werthe, denen zur Vergleichung die für Chlornatriumlösungen von gleichem Gehalte hinzugefügt sind.

Gehalt (%)	Spec. Gewicht (s) für Lösungen	
	von: S Na	von: Cl Na
0,01665	1,01454	1,01198
0,03322	1,03068	1,02393
0,05953	1,05610	1,04311
	Cl Ba	Cl Na
0,02660	1,02065	1,01917
0,04982	1,04598	1,03601
0,05049	1,04674	1,03651
0,05118	1,04733	1,03701
0,07597	1,06968	1,05516
	Cl Ca	Cl Na
0,00967	1,00872	1,00695
0,01273	1,01216	1,00915
0,02283	1,02168	1,01644
0,02684	1,02495	1,01934
0,05437	1,05206	1,03933
0,11982	1,11884	1,08782
	Cl Mg	Cl Na
0,01248	1,01030	1,00898
0,01458	1,01201	1,01049
0,02243	1,01784	1,01615
0,03190	1,02508	1,02300
0,03960	1,03130	1,02859
0,04946	1,04015	1,03576
0,09828	1,08016	1,07170.

Ich lasse nun zunächst die Ausdrücke folgen, welche alle von mir beobachteten spec. Gewichte s (bei 14° R. gegen Wasser von derselben Temperatur) theils vollständig darstellen, theils so nahe als dieses durch Bestimmung von

zwei Constanten aus einer der vorstehenden Reihen geschehen kann. Man erhält für Lösungen von:

schwefelsaurem Natron	$s = 1 + 0,8772 \cdot \varepsilon + 1,1136 \cdot \varepsilon^2$
Chlorbarium	$s = 1 + 0,8466 \cdot \varepsilon + 1,1310 \cdot \varepsilon^2$
Chlorcalcium	$s = 1 + 0,9216 \cdot \varepsilon + 0,5842 \cdot \varepsilon^2$
Chlormagnesium	$s = 1 + 0,8052 \cdot \varepsilon + 0,0757 \cdot \varepsilon^2$

Da indessen in den zwei ersten Reihen die Beobachtungen absolut fehlerfrei seyn müßten, um *beide* Zahlcoefficienten in den sie darstellenden Ausdrücken richtig zu ergeben, und da auch für die zwei übrigen Reihen die unvermeidlichen Fehler noch einen starken Einfluß auf das Verhältniß jener Coefficienten behalten haben, so darf man diese Ausdrücke nur als ein Interpolationsmittel betrachten, an dessen Stelle sich andere von beträchtlich verschiedenen Formen mit nahe ebenso vielem Rechte setzen ließen. Zur Darstellung der specifischen Gewichte von Lösungen, deren Salzgehalt an eben so enge Gränzen wie der im Meerwasser vorkommende gebunden ist, sind sie indessen bei weitem geeigneter und dann unter folgender Form am bequemsten. Bei  $\varepsilon$  nahe an 0,036, beträgt das spec. Gew.  $s$  für Lösungen von:

schwefelsaurem Natron	$s = 1,03302 + 0,9574 \cdot (\varepsilon - 0,036)$
Chlorbarium	$s = 1,03195 + 0,9280 \cdot (\varepsilon - 0,036)$
Chlorcalcium	$s = 1,03394 + 0,9622 \cdot (\varepsilon - 0,036)$
Chlormagnesium	$s = 1,02909 + 0,8106 \cdot (\varepsilon - 0,036)$

Unter denselben Bedingungen beträgt dagegen das spec. Gewicht  $s$  (d. h. das bei  $+14^\circ$  R. gegen Wasser von derselben Temperatur) bei Lösungen von:

Chlornatrium	$s = 1,02597 + 0,7252 \cdot (\varepsilon - 0,036)$
--------------	--

Es folgt also aus meinen Versuchen, daß bei Gleichheit des Gehaltes das spec. Gewicht der Chlornatriumlösungen von der Concentration des Meerwassers, hinter dem von Lösungen der drei übrigen Bestandtheile des Meeres, so wie auch hinter dem von Chlorbariumlösungen beträchtlich zurücksteht. Am stärksten ist dieser Unterschied gegen die Lösungen der Salze, welche Hydratverbindungen ein-

gehen ( $\ddot{S}Na$ ,  $ClCa$  und  $ClCa$ ). Da derselbe aber auch beim Vergleich mit  $ClMg$ , von welchem Verbindungen mit Wasser ebenso wenig wie von  $ClNa$  bekannt sind, noch sehr merklich bleibt, so kann das Eintreten oder Ausbleiben der chemischen Bindung eines Theiles des Auflösungsmittels in jedem Fall nur einen Theil des beobachteten Unterschiedes erklären.

Was aber den fraglichen Ueberschuss der Dichtigkeit des Meerwassers über die der Kochsalzlösungen von gleichem Gehalte betrifft so ist er nun jedenfalls noch von einer ganz anderen Seite als bisher zu einer plausiblen Erscheinung geworden. Man gelangt sogar zu einer quantitativen Prüfung der bisherigen Angabe über denselben, wenn man anderweitig annimmt, dafs in *wenig concentrirten* wässrigen Lösungen verschiedener Salze:

- 1) das Wasser dem Gewichte der einzelnen Salze proportional unter sie vertheilt und
- 2) die so entstandenen Partiallösungen ohne Volumveränderung verbunden seyen.

Diese Voraussetzung, die freilich kaum mehr als ihre Einfachheit vor den übrigen voraus hat, welche man auf diesem noch äufserst dunklen Felde machen kann, ergiebt nämlich dafs, wenn die fragliche Gesammtlösung dem Gewichte nach besteht, aus:

$\varepsilon'$  eines ersten Salzes

$\varepsilon''$  eines zweiten Salzes

$\vdots$

$\varepsilon^{(n)}$  eines  $n^{\text{ten}}$  Salzes

$[\varepsilon]$  Wasser

und wenn allgemein durch  $[\ ]$  eine Summe  $n$  gleichgebildeten und nur durch ihre Accente verschiedenen Gliedern verstanden wird, die Partiallösung des  $n^{\text{ten}}$  Salzes, den Gehalt:

$$\frac{\varepsilon^{(n)} \cdot [\varepsilon]}{(1 - [\varepsilon]) \varepsilon^{(n)} + \varepsilon^{(n)} \cdot [\varepsilon]} = [\varepsilon]$$

und mithin eine jede Partiallösung denselben Gehalt  $[\varepsilon]$  besitzt. Sind daher:  $s' s'' \dots s^{(n)}$  der Reihe nach die spec.

Gewichte eben jener Partiallösungen und  $S$  das spec. Gewicht der fraglichen Gesamtlösung, so erhält man, wegen der Constanz der Volumina der erstenen:

$$\frac{1}{S} = \left[ \frac{\varepsilon}{s} \right] \cdot \frac{1}{[\varepsilon]} \quad \text{oder} \quad S = \frac{[\varepsilon]}{\left[ \frac{\varepsilon}{s} \right]}.$$

Werden aber die für *kleine* Werthe von  $\Delta\varepsilon$  zu  $[\varepsilon] + \Delta\varepsilon$  gehörigen spec. Gewichte unter die Formen:

$$s' = a' + b' \cdot \Delta\varepsilon$$

$$s'' = a'' + b'' \cdot \Delta\varepsilon$$

$$\vdots$$

$$s^{(n)} = a^{(n)} + b^{(n)} \cdot \Delta\varepsilon$$

und

$$S = A + B \cdot \Delta\varepsilon$$

gebracht, so folgen

$$A = \frac{[\varepsilon]}{\left[ \frac{\varepsilon}{a} \right]}$$

$$B = \frac{A^2}{[\varepsilon]} \cdot \left[ \frac{\varepsilon b}{a^2} \right].$$

Setzt man nun in dem Meerwasser  $[\varepsilon] = 0,036$ , so hat man nach Marcets Analyse und meinen obigen Resultaten:

$$\text{für Cl Na: } \varepsilon' = [\varepsilon] \cdot 0,7066 \quad a' = 1,02597 \quad b' = 0,7252$$

$$\text{» Cl Mg: } \varepsilon'' = [\varepsilon] \cdot 0,1360 \quad a'' = 1,02909 \quad b'' = 0,8106$$

$$\text{» S Na: } \varepsilon''' = [\varepsilon] \cdot 0,1238 \quad a''' = 1,03302 \quad b''' = 0,9574$$

$$\text{» Cl Ca: } \varepsilon^{iv} = [\varepsilon] \cdot 0,0327 \quad a^{iv} = 1,03394 \quad b^{iv} = 0,9622$$

und hiermit:

$$A = 1,02755 \quad B = 0,77295$$

oder für das spec. Gew. ( $s$ ) des Meerwassers bei  $+14^\circ$  R. gegen Wasser von derselben Temperatur, den Ausdruck:

$$s = 1,02755 + 0,7730 \cdot (\varepsilon - 0,036).$$

Um nun endlich diese, zum Theil auf einer theoretischen Voraussetzung gestützte, Folgerung aus meinen Versuchen mit derjenigen zu vergleichen, welche ich oben direct aus denen von Gay-Lussac gezogen habe, erhält man aus diesen zunächst:

$$s_u = 1,02824 + 0,7956 (\varepsilon - 0,036) = A' + B' (\varepsilon - 0,036)$$

oder der  $s''$  das spec. Gew. bei  $+6^{\circ},4$  gegen Wasser von derselben Temperatur bedeutet nach den obigen Bezeichnungen:

$$A = A' \frac{w(6,4) \cdot f(14)}{w(14) \cdot f(6,4)} = 0,999192 \quad A' = 1,02742.$$

$$B = B' \frac{a(14) + 0,072 \cdot b(14) + 3 \cdot 0,036^2 \cdot c(14)}{a(6,4) + 0,072 \cdot b(6,4) + 3 \cdot 0,036^2 \cdot c(6,4)} = \frac{0,7252}{0,7464} \cdot B' = 0,7730$$

und daher nach Gay-Lussac's Beobachtungen für Meerwasser:

$$s = 1,02742 + 0,7730 (\varepsilon - 0,036).$$

Ich habe, wie oben erwähnt, den Quotienten der Zuwächse des spec. Gewichtes und des Salzgehaltes,  $B'$ , bei der Benutzung der Gay-Lussac'schen Beobachtungen so gewählt, daß er bei gleicher Temperatur in den aus meinen Beobachtungen, unter der vorgenannten Hypothese, folgenden überginge. Die jetzige Uebereinstimmung in Beziehung auf den Coëfficienten  $B$ , ist daher nur ein Beweis für die Richtigkeit der Rechnung.

Daß aber für  $\varepsilon = 0,036$  das spec. Gewicht des Meerwassers bei  $+14^{\circ}$  gegen Wasser von derselben Temperatur

nach Gay-Lussac	1,02742
nach meinen Beobachtungen	1,02755

betragen soll, und daß sich mithin beide Angaben um nicht mehr als den Effect einer Temperaturänderung von  $0^{\circ},41$  R. unterscheiden, kann, bei dem vollständigen Unterschiede der befolgten Methoden, nur der Zuverlässigkeit der Resultate einer jeden von ihnen mit einiger Wahrscheinlichkeit zugeschrieben werden.

Die Mittel aus unsern beiderseitigen Ausdrücken d. h.

$$s = 1,027485 + 0,7730 (\varepsilon - 0,036)$$

und

$$\varepsilon = 0,036019 + 1,29367 (s - 1,0275)$$

scheinen daher auch den Zusammenhang zwischen dem, zu  $+14^{\circ}$  R. gehörigen, spec. Gew. des Meerwassers und dem Salzgehalt desselben, genügend auszudrücken. Um aus dem beobachteten spec. Gew. ( $s$ ) des Meerwassers die entspre-

chenden Salzgehalte noch leichter zu erhalten kann man sich folgender Tafel bedienen:

$s$	$\varepsilon$	$\Delta s$	$\Delta \varepsilon$
1,0230	0,030197	0,0001	0,000129
35	0841	2	259
40	1491	4	517
45	2138	5	647
50	21801	0,00001	0,000013
55	3451	2	26
60	4078	4	52
65	4725	0,00005	65
70	5372		
75	6019		
80	6666		
85	7313		
90	7960		
295	81606		
1,0300	1,039253		

wozu dann noch die jedesmaligen Gehalte an:

$$\text{Cl Na} = \varepsilon . 0,7066$$

$$\text{Cl Mg} = \varepsilon . 0,1369$$

$$\ddot{\text{S}} \text{ Na} = \varepsilon . 0,1238$$

$$\text{Cl Ca} = \varepsilon . 0,0327$$

als wahrscheinlichste Resultate gehören.

Im Mittelländischen Meere haben wir demnach mit

$$s = 1,029194$$

den Salzgehalt bis auf:

$$\varepsilon = 0,038211$$

steigen sehen, während er zwischen den Wendekreisen sein Maximum im Atlantischen Meere mit

$$\varepsilon = 0,037378$$

und im Großen Ocean:

$$\varepsilon = 0,036777$$

erreicht, so wie auch im Atlantischen Meere ganz nahe an der Mündung des Mittelländischen nur

$$\varepsilon = 0,036259$$

beträgt.

In der Strafe von Gibraltar und deren nächsten Umgebung findet somit, von Westen gegen Osten, auf einer Meeresstrecke von kaum 60 deutschen Meilen, ein Zuwachs des Salzgehaltes des Meeres um nahe an  $\frac{1}{10}$  statt.

In Folge einer Untersuchung, deren Vergleichung mit den Beobachtungsergebnissen mich noch beschäftigt, halte ich es für wahrscheinlich, daß, wenn man mit  $\varphi$  die Breite, mit  $l$  die Länge einer Meeresstelle, mit  $F(\varphi, l)$  aber den an derselben vorkommenden, theils positiven, theils negativen, Concentrationszuwachs durch Verdampfung und Niederschlag während eines Jahres, und mit  $k$  eine Constante bezeichnet, der (den Beobachtungen nach, von der Zeit unabhängige) Salzgehalt  $\varepsilon$ , bedingt sey durch die Gleichung:

$$\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial \varphi^2} - \operatorname{tg} \varphi \cdot \frac{\partial \varepsilon}{\partial \varphi} + \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial l^2} \cdot \frac{1}{\cos^2 \varphi} + \frac{1}{k} \cdot F(\varphi, l) = 0.$$

Unter mancherlei Folgerungen aus diesem Ausdrucke, welche zu seiner empirischen Prüfung führen können, ist die Bestimmung der Verdampfungsfunction  $F(\varphi, l)$  einerseits aus einer hinlänglichen Zahl vom beobachteten  $\varepsilon$ , und andererseits nach Erfahrungen über die meteorologischen Verhältnisse und die Meerestiefen, die directeste.



V. *Die Verbindungen des Molybdäns mit Stickstoff;*  
*von E. Uhrlaub.*

---

Gay-Lussac und Thénard <sup>1)</sup>, welche bekanntlich die Verbindungen der Alkalimetalle mit Stickstoff dargestellt haben, veranlaßten durch diese Entdeckung, daß von verschiedenen Seiten das Verhalten des Ammoniakgases bei erhöhter Temperatur auf andere Metalle, Metalloide und deren Verbindungen mit Chlor oder Sauerstoff zum Gegenstande der Untersuchung gemacht wurde. Die Ergebnisse dieser Forschungen haben uns mit einer Anzahl von Stickstoffmetallen bekannt gemacht, von denen einige sich durch sehr merkwürdige Eigenschaften auszeichnen, die wohl geeignet sind die Aufmerksamkeit zu fesseln und für weitere Untersuchungen eine Anregung zu geben.

Erst in neuester Zeit ist man bemüht gewesen die Gruppe dieser Verbindungen zu vervollständigen und enthalten die hierüber veröffentlichten Abhandlungen sehr schätzenswerthe Beiträge, unter denen die Arbeiten Wöhlers über Titan <sup>2)</sup> Wolfram <sup>3)</sup> und Bor <sup>4)</sup> eine besondere Beachtung verdienen, indem durch sie unsere Kenntniß über die Constitution und das Verhalten dieser Stickstoffverbindungen wesentlich bereichert wurde. Leider ist es bis jetzt noch nicht geglückt diese Stickstoffmetalle mit den Chlor-, Cyan- oder Sauerstoffverbindungen desselben Elementes vereinigen zu können, welches für das nähere Studium ihrer Eigenschaften von großer Wichtigkeit wäre. Die Möglichkeit einer solchen Verbindung ist uns durch die in den Hohöfen häufig vorkommenden titanhaltigen kupferfarbenen Würfel gegeben, welche nach den Untersuchungen Wöhlers sich als eine Verbindung von Stick-

1) *Recherches physico-chimiques*, I. 337.

2) *Annal. d. Chemie und Pharm.* von Liebig u. Wöhler, LXXIII, 34.

3) *Ebend.* S. 190.

4) *Ebend.* Bd. LXXIV, S. 70.

stoffitan mit Cyantitan erwiesen haben, zusammengesetzt nach der Formel  $Ti^3N + TiC^2N$ . Die Umstände, unter denen sich solche krystallisirte Verbindungen erzeugen können, sind vorläufig ein Räthsel, dessen Lösung noch bevorsteht. Meine in dieser Richtung angestellten Versuche sind erfolglos geblieben; da ich jedoch vor einiger Zeit mit der Darstellung verschiedener zu dieser Gruppe gehörender Verbindungen mich beschäftigt und dabei manche Thatfachen gefunden habe, die mir einer Mittheilung werth scheinen, so führe ich zunächst die Ergebnisse an, welche durch Einwirkung des Ammoniakgases auf einige Molybdänverbindungen erhalten wurden.

Die quantitative Bestimmung der in diesen Producten vorkommenden Elemente: Molybdän, Sauerstoff, Wasserstoff und Stickstoff ist nach folgenden Methoden ausgeführt.

Das Molybdän ist in den meisten Fällen als Molybdänsäure bestimmt. Eine genau gewogene Menge des stickstoffhaltigen Productes wurde hiezu mit reinem salpetersauren Bleioxyd, welches fein zerrieben und durch schwaches Erhitzen von aller Feuchtigkeit befreit war, in einem Porcellan- oder Platintiegel innig gemengt und mit einer Lage von Bleisalz bedeckt, dann gut verschlossen über einer Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge geglüht. Aus der Gewichtsmenge des verbrauchten Bleisalzes berechnet man den Oxydgehalt und zieht diese Menge von dem Gewichte des geglühten Rückstandes ab, der Rest, welcher verbleibt, ist Molybdänsäure, woraus der Metallgehalt berechnet wird.

Geschieht das Glühen in einem Porcellantiegel, so bildet sich stets auf der Oberfläche des Gemenges von Bleioxyd und molybdänsaurem Bleioxyd eine sehr dünne gelbrothe Schicht, die auch beim Glühen des salpetersauren Bleioxyd für sich häufig entsteht und nach Angaben von Bley <sup>1)</sup> eine Verbindung von Stickstoffblei mit Oxyd seyn soll.

1) Journal für prakt. Chemie von Erdmann und Marchand, XXXIX. 23.

Stammer <sup>1)</sup> hat dieses bei seinen hierüber angestellten Untersuchungen nicht bestätigt gefunden und hält es für Bleioxyd, dem  $\text{PbO} + \text{Pb}^2\text{O}^3$  beigemengt ist. Da hierdurch für die Molybdänbestimmung leicht eine Fehlerquelle entstehen konnte, so untersuchte ich die bei mehreren Glühungen erhaltene gelbrothe Schicht. Stickstoff konnte durch kein Reagens darin nachgewiesen werden, hingegen fand ich Stammers Angaben bestätigt, denn nach der Behandlung mit Salpetersäure hinterblieb Bleisuperoxyd, das alle Eigenschaften dieser Oxydationsstufe erkennen liefs, deren Menge doch so gering war, dafs sie auf das Resultat einer Glühung berechnet, kaum einen Einfluss ausübte.

Die Oxydation des Molybdäns mit salpetersaurem Bleioxyd giebt sehr genaue Resultate und läfst sich in kurzer Zeit ausführen, nur ist dabei zu beachten, dafs anfänglich das Gemenge sorgfältig erhitzt werden mufs, damit nicht eine zu lebhafte Zersetzung des Bleisalzes eingeleitet wird, wobei die Masse sich stark aufblähen und leicht einen Verlust herbeiführen kann.

In einigen Fällen ist das Molybdän als Oxyd bestimmt nach der von H. Rose in dessen Handbuche der analytischen Chemie Bd. II, S. 356 angeführten Methode, die ebenfalls eine genaue Bestimmung zuläfst.

Bei einigen stickstoffhaltigen Producten wurde das Molybdän als solches bestimmt, wozu die Substanz in ein Porcellan- oder Platinschiffchen gefüllt und in einer Porcellanröhre geglüht wurde, während Wasserstoffgas hindurchströmte, gleichzeitig konnte hiebei der Sauerstoffgehalt dieser Producte ermittelt werden. Der hiezu verwendete Wasserstoff war rein und wurde zur vollständigen Trocknung durch zwei mit Schwefelsäure gefüllte Cylinder geleitet, die mit einer U-förmigen Glasröhre verbunden waren, welche Chlorcalcium enthielt. Beim Eingiessen der Säure in die Entwicklungsflasche wurde ein Zutritt der Luft sorgfältig vermieden und mit dem Glühen der Porcellanröhre erst dann begonnen, nachdem der Apparat voll-

1) Annalen der Chem. u. Pharm. von Liebig und Wöhler, LXX. 296.

ständig mit Wasserstoff gefüllt worden war. Zur Aufnahme des hierbei entstehenden Wassers diente eine kleine mit Kalihydratstücken gefüllte Röhre, die, um sie vor atmosphärischer Feuchtigkeit zu schützen, noch mit einer Chlorcalcium enthaltenden Röhre verbunden war.

Für die Wasserstoffbestimmung wurden die zuvor im luftleeren Raume getrockneten Producte in eine schwer schmelzbaren Glasröhre gebracht und während Sauerstoff hindurch geleitet ward, vorsichtig erhitzt. Der Sauerstoff war zur Entfernung fremder Gase durch einen mit Kalihydratlösung gefüllten Kugelapparat geleitet, dann zur Trocknung durch einen mit Schwefelsäure gefüllten Cylinder, der mit zwei U-förmigen Glasröhren verbunden war, von denen die eine festes Kalihydrat, die andere Chlorcalcium enthielt. Der Sauerstoff wurde langsam zugeführt, damit nicht Molybdänsäuredämpfe entweichen konnten und das hierbei entstehende Wasser von Kalihydrat aufgenommen. Die Bestimmung des Stickstoffes ist in der Weise ausgeführt, wie es bei organischen Verbindungen gebräuchlich ist, nur mit dem Unterschiede, daß die Substanz mit einem alkalireicheren Natronkalkhydrat gemengt wurde.

Folgende Aequivalente sind bei den Rechnungen benutzt worden.

Wasserstoff	12,5
Stickstoff	175,06
Chlor	443,28
Molybdän	574,829
Platin	1232,08

Der von Wöhler für die Stickstoffmetalle in Vorschlag gebrachte Ausdruck Nitrete ist beibehalten, doch füge ich, um die verschiedenen Verhältnisse des Molybdäns zum Stickstoff näher zu bezeichnen, ersterem Elemente die betreffenden Zahlwörter hinzu.

*Molybdännitretamid.* Dieser wesentlich aus Molybdännitret und einer geringen Menge Molybdänamid bestehende Körper bildet sich, wenn über Molybdänchlorid, durch Erhitzen des Metalles in luftfreiem und trockenem Chlorgase

dargestellt, ein durch Kalkerde und Kalihydrat vollständig getrocknetes Ammoniakgas geleitet wird. Um den Zutritt von Luft und Feuchtigkeit gänzlich zu vermeiden, wurde das Chlorid in einer langen Glasröhre dargestellt und nachdem es durch passendes Erwärmen von dem Chlorstrome gleichmäfsig vertheilt war, von dem Theil der Röhre abgesprengt, der noch Metall enthielt und dann mit dem Entwicklungsapparate für Ammoniakgas verbunden. Das Gas wirkt auf diese Molybdänverbindung schon bei gewöhnlicher Temperatur ein, wobei bedeutend Wärme frei wird, so dafs an einigen Stellen die Masse schmolz und das dabei entstehende Chlorammonium anfang sich theilweise zu verflüchtigen. Nach Beendigung dieser ersten Einwirkung wurde die Glasröhre schwach erwärmt, wodurch die Masse dickflüssig wird und Blasen wirft, aus denen Chlorammoniumdämpfe entweichen. In kurzer Zeit erstarrt das Ganze zu einer schwarzen, blasigen, schlackenartigen Masse, die an einigen Stellen, wo sie sich während des Schmelzens dicht an die Wandung der Röhre gelegt hatte, mit metallischer Farbe spiegelte. An den kälteren Stellen der Röhre setzten sich hie und da sternförmig-gruppirt, bräunliche Krystalle an, die beim Erhitzen sich in Chlorammonium und jenen schwarzen Körper zerlegten.

Zerrieben bildet es ein schwarzes Pulver, welches, da die Temperatur bei der Darstellung nicht hinreichte alles Chlorammonium zu verflüchtigen, mit Wasser rasch ausgewaschen und über Schwefelsäure im luftleeren Raume getrocknet, folgendes Verhalten zeigt.

Bei Luftzutritt schwach erhitzt, entwickelt es Ammoniak; steigert man die Temperatur, so glüht plötzlich die Masse, wobei unter knisterndem Geräusche einige Stücken fortgeschleudert werden und etwas Molybdänsäure sich verflüchtigt; nur wenige Augenblicke hält diese Feuererscheinung an und erfordert dann für weitere Oxydation eine gröfsere Hitze, bei der Alles als Molybdänsäure sich verflüchtigt.

Mit unterchlorigsurem Natron behandelt, erhält man die Stickstoffreaction; mit Kalihydrat geschmolzen, entwickelt sich daraus eine Menge Ammoniak. In Sauerstoff verbrennt es lebhaft unter Bildung von etwas Wasser. Beim Glühen in Wasserstoffgas wird Stickstoff als Ammoniak fortgeführt.

Folgende Bestimmungen wurden mit Substanzen von verschiedener Bereitung ausgeführt:

I. 0,26715 Grm. mit salpetersaurem Bleioxyd zusammengeschmolzen, hinterließen nach Abzug des berechneten Bleioxyd 0,3126 Grm. Molybdänsäure, entsprechend einem Procentgehalte von 76,886 Mo.

II a. 0,3145 Grm. wie vorhin behandelt, gaben 0,36475 Grm. Molybdänsäure, entsprechend einem Procentgehalt von 76,206 Mo.

b. 0,266 Grm. von einer andern Stelle der Glasröhre genommen und auf dieselbe Weise oxydirt, lieferten 0,3088 Grm. Molybdänsäure, also 76,280 Proc. Mo.

Für die Bestimmung des Wasserstoffes sind von II 0,4225 Grm in Sauerstoff verbrannt, die Gewichtszunahme des Kalihydrates betrug 0,02575 Grm., woraus sich der Wasserstoff zu 0,677 Proc. berechnet.

Von I lieferten 0,2145 Grm. mit Natronkalkhydrat gegläht 0,790 Grm. gefälltes Chlorplatinammonium. Der Stickstoffgehalt in Procenten ausgedrückt ist hiernach = 23,134.

Das Mittel aus den Molybdänbestimmungen, nebst der Bestimmung des Wasserstoffes und Stickstoffes ist:

Molybdän	76,457
Stickstoff	23,134
Wasserstoff	0,677
	<u>100,268.</u>

Auf 100 reducirt und mit der Formel  $4\text{Mo N} + \text{Mo NH}^3$

	Berechnung.	Beobachtung.
Molybdän	76,148	76,253
Stickstoff	23,190	23,072
Wasserstoff	0,662	0,675
	<u>100,000.</u>	<u>100,000.</u>

Diese stickstoffreichste Verbindung des Molybdäns ist nicht leicht darzustellen und machte daher öftere Wiederholung des Versuches nöthig. Bei acht Bereitungen gelang es nur viermal, Producte zu erhalten, woraus mit Wasser nur Chlorammonium ausgezogen wurde, die übrigen enthielten außer diesem noch unzersetztes Molybdänchlorid. In der Absicht durch Temperaturerhöhung vielleicht ein wasserstofffreies Nitret zu erhalten, wurde bei einigen Versuchen die Temperatur gesteigert, jedoch auch bei diesen Producten konnte noch Wasserstoff nachgewiesen werden. Der Molybdängehalt fand sich bei zwei Producten:

I. 0,290 Grm. mit salpetersaurem Bleioxyd geglüht, gaben 0,34512 Grm. Molybdänsäure, mithin 78,20 Proc. Mo.

II. 0,23875 Grm. wie vorhin oxydirt, lieferten 0,2875 Grm. Säure, also 79,12 Proc. Mo.

Der Stickstoff- und Sauerstoffgehalt als Verlust angenommen, schwankt hienach zwischen 20,88 und 21,80 Proc. Unzweifelhaft bestehen diese Producte aus einem Gemenge von Molybdännitretamid und der nächst folgenden Verbindung, dem Bimolybdännitretamid. Das Mittel aus beiden Bestimmungen giebt mit dem Mischungsverhältnisse  $3\frac{1}{4} : \frac{3}{4}$  folgende Annäherung.

	Berechnung.	Beobachtung.
Molybdän	78,59	78,66
Stickstoff	21,41	21,34
Wasserstoff		
	100,00.	100,00.

*Bimolybdännitretamid.* Dieses Nitret bildet sich, wenn Molybdänchlorid auf oben angeführte Weise mit Ammoniakgas behandelt, zuletzt einer Temperatur ausgesetzt wird, wobei die Glasröhre schwach glüht.

Neben dem Bimolybdännitret  $\text{Mo}^2\text{N}$  tritt auch hier eine geringe Menge Molybdänamid auf. Im Aeufseren und seinem Verhalten gleicht es dem Molybdännitretamid. Mit Material von drei Bereitungen sind folgende Bestimmungen ausgeführt:

I. 0,4789 Grm. mit Salpetersäure oxydirt, gaben als Oxyd bestimmt 0,5486 Grm.  $\text{MoO}^2$ , welches einen Procentgehalt von 84,985 Mo entspricht.

II. 0,2455 Grm. mit salpetersaurem Bleioxyd geschmolzen, lieferten 0,3181 Grm. Molybdänsäure, mithin 85,139 Proc. Mo.

III. 0,20135 Grm. auf dieselbe Weise oxydirt, gaben 0,26155 Grm. Säure, also 85,353 Proc. Mo.

Von I. gaben 0,3915 Grm. in Sauerstoff verbrannt 0,01225 Grm. Wasser, der Procentgehalt an Wasserstoff ist hiernach 0,348.

Für die Bestimmung des Stickstoffes wurde der Rest von II. 0,32675 Grm. mit Natronkalkhydrat geglüht, das gefällte Chlorplatinammonium betrug 0,75175 Grm., entsprechend 14,451 Proc. Stickstoff.

Eine andere Bestimmung mit Material von III ausgeführt, wozu 0,2664 Grm. verwendet wurden, gaben 0,59565 Grm. Chlorplatinammonium, mithin 14,044 Proc. N.

Das Mittel aus diesen Bestimmungen ist:

Molybdän	85,159
Stickstoff	14,247
Wasserstoff	0,348
	<hr/> 99,754.

Auf 100 berechnet und mit der Formel  $4\text{Mo}^2\text{N} + \text{MoNH}^2$  verglichen, giebt:

	Berechnung.	Beobachtung.
Molybdän	85,177	85,369
Stickstoff	14,411	14,282
Wasserstoff	0,412	0,349
	<hr/> 100,000.	<hr/> 100,000.

Den Wasserstoff aus dieser Verbindung durch Temperatursteigerung zu entfernen, gelang nicht, beim Verbrennen in Sauerstoff zeigte sich ein deutlicher Wasseranflug. Die Bestimmungen des Molybdäns ergaben folgende Werthe:

a. 0,25625 Grm. mit Salpetersäure oxydirt und als Oxyd bestimmt, gaben 0,30175 Grm.  $\text{MoO}^2$ , mithin 87,36 Proc. Mo.

b. 0,29145 Grm. von einer andern Stelle der Glasröhre



genommen, gaben mit salpetersaurem Bleioxyd geschmolzen 0,38775 Grm. Molybdänsäure = 87,42 Proc. Mo.

Das Mittel dieser Bestimmungen, nebst dem als Verlust genommenen Stickstoff- und Wasserstoffgehalt, führt zu keinem einfachen Ausdruck, doch vergleicht man es mit einem Gemenge von 2 Th. Trimolybdännitretamid und 1 Th. Trimolybdännitret der nun folgenden Verbindung, so erhält man folgende Annäherung:

	Berechnung.	Beobachtung.
Molybdän	87,34	87,39
Stickstoff	12,41	} 12,61
Wasserstoff	0,25	
	<u>100,00.</u>	<u>100,00.</u>

*Trimolybdännitret* zusammengesetzt nach der Formel  $\text{Mo}^3\text{N}$  wird erhalten, wenn Molybdänchlorid nach und nach einer Temperatur ausgesetzt wird, die bis zum Glühen der Röhre sich steigert, während man Ammoniakgas hindurchleitet. Die richtige Temperatur hiebei zu treffen, gab zur öfteren Wiederholung des Versuches Veranlassung. Es unterscheidet sich von den beiden angeführten Nitreten durch eine graue Nüancirung, zeigt in seinem sonstigen Verhalten jedoch keine wesentlichen Unterschiede.

Von zwei Bereitungen sind folgende Bestimmungen ausgeführt:

I a. 0,26375 Grm. mit salpetersaurem Bleioxyd oxydirt, lieferten 0,3638 Grm. Molybdänsäure, mithin 90,948.

b. Von demselben Producte gaben 0,3245 Grm., wie vorher behandelt, 0,44915 Grm. Molybdänsäure = 90,948 Proc. Mo, also dasselbe Resultat.

II. 0,2844 Grm., wie vorhin behandelt, lieferten 0,3916 Grm. Säure, entsprechend 90,475 Proc. Mo.

Das Mittel dieser Bestimmungen nebst dem als Verlust genommenen Stickstoffgehalt giebt nahezu ein der Formel  $\text{Mo}^3\text{N}$  entsprechendes Resultat.

	Berechnung.	Beobachtung.
Molybdän	90,784	90,716
Stickstoff	9,216	9,284
	<u>100,000.</u>	<u>100,000.</u>

Von zwei anderen Bereitungen sind folgende Bestimmungen ausgeführt:

I. 0,14025 Grm. mit salpetersaurem Bleioxyd geschmolzen, lieferten 0,18985 Grm. Molybdänsäure, entsprechend 88,945 Proc. Mo.

II a. 0,2085 Grm. ebenso behandelt, gaben 0,28345 Grm. Säure, mithin 89,328 Proc. Mo.

b. 0,2515 Grm. von derselben Bereitung, doch von einer andern Stelle genommen, lieferten mit Bleisalz oxydirt 0,34135 Grm. Säure, also 89,182 Proc. Mo.

Von I. gaben 0,33725 Grm. in Sauerstoff verbrannt nur 0,00115 Grm. Gewichtszunahme des Kalihydrates, welche geringe Menge wohl vernachlässigt werden kann.

Das Mittel dieser Bestimmungen läßt sich mit einem Gemenge bestehend aus gleichen Theilen  $\text{Mo}^2\text{N}$  und  $\text{Mo}^3\text{N}$  vergleichen.

	Berechnung.	Beobachtung.
Molybdän	89,14	89,10
Stickstoff	10,86	10,90
	100,00.	100,00.

Bei Weifsglühhitze werden die verschiedenen Nitrete durch Ammoniakgas zu Metall reducirt. Die Abweichungen der von verschiedenen Bereitungen erhaltenen Substanzen, welche sie in ihrer Zusammensetzung zeigten, finden gewifs darin ihren Grund, dafs die zur Darstellung der verschiedenen Nitrete erforderliche Temperatur nicht leicht zu treffen und genau einzuhalten ist; wenn gleich hierbei alle Sorgfalt verwendet wurde, so war es nur durch öftere Wiederholung des Versuches möglich Producte zu erhalten, die nahezu denselben Procentgehalt Molybdän erhielten.

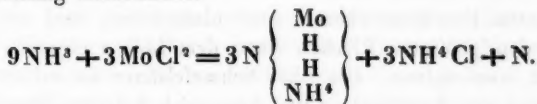
Schwankungen in der Zusammensetzung zeigten selbst die von verschiedenen Stellen aus der Glasröhre genommene Mengen ein und derselben Bereitung, welche vielleicht durch Wasserstoff hervorgerufen sind, welcher bei der Bildung dieser Nitrete frei wird und Antheile von Stickstoff mit fortführen kann.

Eigenthümlich ist es, mit welcher Beständigkeit der Was-

serstoff in diesen Producten auftritt und selbst bei den in hoher Temperatur dargestellten Nitreten noch als Spuren sich nachweisen läßt, die nicht von dem bei der Analyse verwandten Sauerstoff herrühren konnten, da dieser zu verschiedenen Malen auf seine Reinheit geprüft wurde; auch andere auf diese Weise dargestellte Nitrete enthalten immer geringe Mengen von Wasserstoff, wie solches Wöhler z. B. beim Wolfram nachgewiesen hat und ihn zu einer Amidverbindung gehörend betrachtet, aus Gründen die in oben erwähnter Abhandlung mitgetheilt sind. Bei den Molybdännitreten ist dieses ebenfalls geschehen, doch stellt sich das Verhältniß von Nitret zu Molybdänamid nicht so einfach heraus, wie es beim Wolfram der Fall ist. Ob überhaupt eine Verbindung von  $\text{MoN}$  oder  $\text{Mo}^2\text{N}$  mit  $\text{MoNH}^2$  möglich ist, kann aus den bisjetzt uns vorliegenden Untersuchungen nicht mit Sicherheit gefolgert werden und haben daher die oben mitgetheilten Formeln nur einen untergeordneten rationellen Werth.

Molybdänchlorür mit Ammoniakgas behandelt liefert dieselben Nitrete und waren die hierüber angestellten Versuche um so interessanter, da ich hierbei eine Verbindung entdeckt habe, die nach den analytischen Untersuchungen eine der Platinbase analoge Zusammensetzung hat und wie es scheint auch aus dem Molybdänchlorid dargestellt werden kann, welche Untersuchungen bald zum Abschlufs gebracht seyn werden und erwähne dies beiläufig, da es für die Entstehung der Molybdännitrete einen Anknüpfungspunkt darbietet.

Die Einwirkung des Ammoniakgases bei gewöhnlicher Temperatur auf Molybdänchlorid läßt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:



Durch die bei der Einwirkung frei werdende Wärme wird etwas Chlorammonium verflüchtigt, welches durch Er-

wärmung begünstigt zugleich aber eine Zerlegung der Mo-

lybdänverbindung  $N \left\{ \begin{array}{c} \text{Mo} \\ \text{H} \\ \text{H} \\ \text{NH}^4 \end{array} \right\} \text{Cl}$  in Chlorammonium und

$N \left\{ \begin{array}{c} \text{Mo} \\ \text{H} \\ \text{H} \end{array} \right\}$  veranlaßt, welche letztere Verbindung theilweise

in Wasserstoff und  $\text{MoN}$  zerfällt. Das Molybdänamid läßt sich nicht vollständig in dieses Nitret überführen, da bei Temperaturerhöhungen eine Zerlegung in Stickstoff und  $\text{Mo}^2\text{N}$  eintritt. Das  $\text{Mo}^2\text{N}$  ist nicht frei von  $\text{MoNH}^2$  zu erhalten, bei Steigerung der Temperatur zerfällt es nach und nach in jenes Nitret, veranlaßt aber auch eine Zersetzung des  $\text{Mo}^2\text{N}$  in  $\text{Mo}^3\text{N}$ , welches bei einer richtigen Regulirung der Temperatur frei von  $\text{Mo}^2\text{N}$  erhalten wird. Beim starken Glühen wird dieses Nitret vom Ammoniakgase zu Metall reducirt.

Versuche die verschiedenen Nitrete  $\text{MoN}$ ,  $\text{Mo}^2\text{N}$ ,  $\text{Mo}^3\text{N}$  durch Einwirkung des Ammoniakgases auf Molybdänsäure hervorzubringen, führten zu folgenden Resultaten.

Leitet man über sublimirte in sehr dünnen Lamellen erhaltene Molybdänsäure einen vollständig getrockneten Ammoniakstrom, so findet schon bei geringer Erwärmung der Glasröhre eine Einwirkung des Gases statt. Die Krystalllamellen, welche durch das Erhitzen gelblich erschienen, werden nach und nach schwärzlich und an den kälteren Stellen der Röhre condensirt sich Wassergas. Das Ammoniak wurde bei dieser niedrigen Temperatur mehrere Stunden hindurch geleitet, wobei die Glasröhre häufig umgelegt wurde und als keine Wasserbildung mehr stattfand, die Wärmequelle entfernt. Die im Ammoniakstrom erkalteten Pseudomorphosen sind blauschwarz und zeigen auf den größeren Flächen einen dem Indigo eigenthümlichen Kupferglanz. Die über Schwefelsäure im luftleeren Raume von Feuchtigkeit und Ammoniak befreiten Pseudomorphosen zeigten folgendes Verhalten:

Bei Luftzutritt schwach erhitzt entwickeln sie Ammo-

niakgas; ebenso mit Kalihydrat geschmolzen. Mit unterchlorigsaurem Natron behandelt, erhält man die Stickstoffreaction. In Sauerstoff verbrennen sie lebhaft zu Molybdänsäure und an den kälteren Stellen der Glasröhre condensirt sich etwas Wasser. In Wasserstoff geglüht bildet sich eine Menge Wasser.

Salpetersäure wirkt in der Kälte nicht darauf ein, bei der Erwärmung erfolgt lebhaft Oxydation.

Ammoniaklösung zieht etwas Molybdänsäure aus. Die von vier Bereitungen erhaltenen Pseudomorphosen gaben folgende analytische Resultate, doch bemerke ich zuvor, daß wegen der höchst voluminösen Beschaffenheit dieser Lamellen nur einige Centigramme zur Analyse verwendet wurden, welches veranlafte zuvor einige Oxydationsversuche mit sehr geringen Mengen Mo und  $\text{MoO}^2$  anzustellen, die jedoch hinreichend die Genauigkeit verbürgten. Einige Bestimmungen, die im Folgenden mit einem \* bezeichnet sind, wurden mir von W. Hansen übergeben, der auf meine Veranlassung die Einwirkung des Ammoniakgases auf Molybdänsäure im akademischen Laboratorium zu Göttingen untersuchte.

\* I. 0,0895 Grm. mit salpetersaurem Bleioxyd geschmolzen, hinterließen nach Abzug des Bleioxyds 0,093 Grm. Molybdänsäure, entsprechend 68,46 Proc. Mo.

II. 0,0675 Grm. ebenso behandelt, gaben 0,039 Grm. Molybdänsäure, mithin 68,34 Proc. Mo.

III. 0,0645 Grm. mit Salpetersäure oxydirt und als Oxyd bestimmt, lieferten 0,05925 Grm., also 68,15 Proc. Mo.

IV a. 0,0393 Grm. mit salpetersaurem Bleioxyd geschmolzen, gaben 0,0405 Grm. Molybdänsäure, mithin 67,71 Proc. Mo.

b. Zur Controlle wurden von derselben Bereitung 0,04675 Grm. mit Salpetersäure oxydirt und als Oxyd bestimmt, dessen Menge 0,0427 Grm. betrug, also 67,76 Proc. Mo.

Für die Bestimmung des Wasserstoffes wurden von II 0,13725 Grm. in Sauerstoff verbrannt, wobei sich

0,00675 Grm. Wasser bildeten, entsprechen 0,54 Proc. Wasserstoff.

\* 0,08735 Grm. von I lieferten 0,0042 Grm. Wasser = 0,53 Proc. H.

Zur Bestimmung des Sauerstoffes wurden 0,2517 Grm. von III durch Wasserstoff reducirt, die Gewichtszunahme des Kalihydrates betrug 0,07835 Grm., woraus sich der Sauerstoff zu 27,67 Proc. berechnet.

0,24025 Grm. von II wurden mit Natronkalkhydrat geglüht, das gefällte Chlorplatinammonium betrug 0,131 Grm., mithin der Stickstoffgehalt zu 3,42 Proc. Das auf 100 berechnete Mittel dieser Bestimmungen giebt mit einem Gemenge bestehend aus  $\text{MoNH}^2$ ,  $\text{MoO}^2 + 4\text{MoO}^3$  folgendes Resultat.

	Beobachtung.		Berechnung.
Molybdän	68,17	68,31	68,31
Sauerstoff	27,67	27,73	27,73
Stickstoff	3,42	3,43	3,47
Wasserstoff	0,53	0,53	0,49
	99,79	100,00	100,00.

Das Verhältniß von Molybdänsäure und Oxyd in diesen bei geringem Erwärmen dargestellten Pseudomorphosen entspricht der in Berzelius Abhandlung über Molybdän mitgetheilten Zusammensetzung des sogenannten blauen Oxyds =  $\text{Mo}^2 + 4\text{Mo}^3$ .

Die Beständigkeit dieser Verbindung, so wie der Umstand, daß durch längeres Ueberleiten von Ammoniakgas der Säuregehalt jener Pseudomorphosen nicht verringert werden konnte, gab zu dieser Annahme eine Veranlassung. Ein Versuch, wobei das Gas nahezu sechs Stunden einwirkte, gab das unter II angeführte Resultat.

Steigert man die Temperatur bis die Glasröhre anfängt sich schwach zu röthen, so bilden sich nach dreistündigem Ueberleiten von Ammoniakgas Pseudomorphosen, die sich durch eine geringe dunklere Nüancirung von den vorhin angeführten unterscheiden, doch in ihrem Verhalten keine wesentlichen Unterschiede zeigten.

Mit Material von vier Bereitungen sind folgende Analysen ausgeführt:

I. 0,0862 Grm. mit Salpetersäure oxydirt und als Oxyd bestimmt, gaben 0,0831 Grm. Molybdänoxyd = 71,52 Proc. Mo.

II. 0,0685 Grm. mit salpetersaurem Bleioxyd geschmolzen, lieferten 0,0755 Grm. Molybdänsäure, mithin 72,42 Proc. Mo.

III. 0,1831 Grm. auf dieselbe Weise oxydirt gaben 0,20085 Grm. Molybdänsäure, entsprechend 72,08 Proc. Mo.

IV. 0,1945 Grm. mit Salpetersäure oxydirt und als Oxyd bestimmt, gaben 0,191 Grm. Molybdänoxyd = 72,85 Proc. Mo. 0,224 Grm. von II wurden mit Natronkalkhydrat geglüht, das gefällte Chlorplatinammonium betrug 0,15675 Grm., der Stickstoff auf 100 berechnet ist hiernach 4,39.

Für die Wasserstoffbestimmung wurde der Rest von III. 0,1445 Grm. in Sauerstoff verbrannt, die Gewichtszunahme des Kalihydrats betrug 0,00735 Grm., welches einem Procentgehalt von 0,56 Wasserstoff entspricht.

0,2026 Grm. in ein Platinschiff gebracht und in einer Porcellanröhre geglüht, während Wasserstoff hindurch geleitet wurde, gaben 0,14645 Grm. Metall und 0,05175 Grm. Wasser. Der Procentgehalt des Molybdäns ist hiernach = 72,28, der des Sauerstoffes = 22,70.

Das Mittel aus den Molybdänbestimmungen nebst den übrigen Bestimmungen giebt mit einem Gemenge bestehend aus  $\text{MoNH}^2$ ,  $3\text{MoO}^2$  und  $\text{MoO}^3$ .

	Beobachtung.		Berechnung.
Molybdän	72,20	72,31	72,32
Sauerstoff	22,70	22,73	22,65
Stickstoff	4,39	4,40	4,40
Wasserstoff	0,56	0,56	0,63
	99,85.	100,00.	100,00.

Von drei anderen Bereitungen erhaltene Pseudomorphosen, bei welchen die Temperatur gesteigert wurde, gaben folgende Resultate.

I. 0,12425 Grm. mit salpetersaurem Bleioxyd geglüht, gaben 0,139 Grm. Molybdänsäure, mithin 73,51 Proc. Mo.

II. 0,0939 Grm. auf dieselbe Weise oxydirt, gaben 0,1052 Grm. Säure, also 73,61 Proc. Mo.

III. 0,10775 Grm. mit Salpetersäure oxydirt und als Oxyd bestimmt gaben 0,1073 Grm. Molybdänoxyd = 73,88 Proc. Mo.

IV. 0,3665 Grm. mit salpetersaurem Bleioxyd geschmolzen, lieferten 0,4078 Grm. Säure, mithin 73,11 Proc. Mo.

0,1736 Grm. von III wurden in Sauerstoff verbrannt, wobei sich 0,0085 Grm. Wasser bildeten, der Gehalt an Wasserstoff ist hiernach 0,54 Proc.

0,2135 Grm. von I wurden in Wasserstoff geglüht, die von Kalihydrat aufgenommene Wassermenge betrug 0,04875 Grm., mithin 20,30 Proc. Sauerstoff. Das Metall betrug 0,15725 Grm. = 73,65 Proc.

Von II lieferten 0,2107 Grm. mit Natronkalkhydrat geglüht 0,18735 Grm. Chlorplatinammonium, welches einem Procentgehalt von 5,58 Stickstoff entspricht. Diese Bestimmungen lassen sich mit einem Gemenge bestehend aus  $\text{MoN}$ ,  $2\text{MoNH}^2$ ,  $8\text{MoO}^3$  vergleichen.

	Beobachtung.		Berechnung.
Molybdän	73,57	73,58	73,60
Sauerstoff	20,30	20,30	20,27
Stickstoff	5,58	5,58	5,60
Wasserstoff	0,54	0,54	0,53
	99,99.	100,00.	100,00.

Einige andere Pseudomorphosen, bei deren Darstellung die Temperatur höher ausfiel, gaben einen Molybdängehalt von 74 bis 75 Proc., doch schwankten die Bestimmungen des Sauerstoffes bedeutend und ich habe daher eine genauere Untersuchung aufgegeben. Meine Vermuthung, dafs bei dieser Temperatur etwa das Oxyd mit an der Bildung von Nitreten einen Antheil nehmen könnte, fand ich durch Versuche bestätigt. Molybdänoxyd, durch Glühen von



molybdänsaurem Quecksilberoxydul in Wasserstoff erhalten, wird vom Ammoniakgase ebenfalls in Nitret übergeführt, doch geht dieses langsamer vor sich und bleibt ein großer Antheil von Oxyd unzerlegt.

Die Schwierigkeiten, welche bei der Darstellung von Pseudomorphosen mit gleichem Procentgehalt Mo etc. in höheren Temperaturen bedeutend zunehmen, gaben Veranlassung aus einigen um  $1\frac{1}{2}$  Proc. schwankenden Resultaten das Mittel zu nehmen, um so über das ungefähre Verhältniß eine Anschauung zu gewinnen.

Molybdänsäure in einer schwer schmelzbaren Glasröhre einem Ammoniakstrome ausgesetzt, wobei die Temperatur nach und nach bis zum Glühen gesteigert wurde, gab Pseudomorphosen, die sich nicht wesentlich von den vorhin angeführten unterscheiden.

I. 0,31025 Grm. auf Platin in einer Porcellanröhre gebracht und durch Wasserstoff reducirt, gaben 0,24075 Grm. Metall und 0,0534 Grm. Wasser. Der Procentgehalt ist hiernach  $\text{Mo} = 77,60$   $\text{O} = 15,30$ .

II. 0,2125 Grm. mit salpetersaurem Bleioxyd geglüht gaben 0,253 Grm. Molybdänsäure, mithin 78,23 Proc. Mo.

III. 0,20175 Grm. wie vorhin behandelt, gaben 0,24425 Grm. Molybdänsäure = 79,55 Proc. Mo.

Das Mittel dieser Bestimmungen ist = 78,46, welches nahezu dem unter II angeführten Resultate entspricht; es wurde daher der Rest von jener Bereitung für die Stickstoffbestimmung verwendet. 0,2605 Grm. lieferten 0,2645 Grm. Chlorplatinammonium, mithin 6,38 Proc. Stickstoff.

Für die Bestimmung des Wasserstoffes wurde von III. 0,20775 Grm. in Sauerstoff verbrannt, die Gewichtszunahme des Kalihydrates betrug 0,0035 Grm., welches dem geringen Procentgehalt von 0,19 Wasserstoff entspricht.

Mit einem Gemenge bestehend aus  $2\text{Mo}^2\text{N}$ ,  $\text{MoNH}^2$  und  $6\text{MoO}^2$  verglichen, giebt.

	Beobachtung.		Berechnung.
Molybdän	78,46	78,20	78,32
Sauerstoff	15,30	15,25	14,87
Stickstoff	6,38	6,36	6,50
Wasserstoff	0,19	0,19	0,31
	<u>100,33.</u>	<u>100,00.</u>	<u>100,00.</u>

Wird Molybdänsäure in ein Porcellanschiffchen gefüllt und in einer Porcellanröhre nach und nach zum schwachen Glühen gebracht, während Ammoniakgas hindurch strömt, so erhält man Pseudomorphosen, die sich durch eine graue Nüancirung von den vorhin angeführten unterscheiden.

I. 0,16575 Grm. Molybdänsäure gaben nach der Behandlung mit Ammoniakgas 0,1285 Grm. stickstoffhaltige Pseudomorphosen, welche somit 84,75 Proc. Mo enthalten. Nach dem Glühen in Wasserstoff wurden 0,109 Grm. Metall und 0,00925 Grm. Wasser erhalten.  $\text{Mo} = 84,82$  und  $\text{O} = 6,40$ .

II. 0,17245 Grm. Molybdänsäure gaben 0,13225 Grm. Pseudomorphosen, die in Sauerstoff verbrannt nur 0,0009 Grm. Wasser gaben, welche geringe Menge wohl vernachlässigt werden dürfte. Der Molybdängehalt ist hiernach  $= 85,68$  Proc. Mit einem  $2\text{Mo}^3\text{N}$ ,  $2\text{Mo}^2\text{N}$  und  $3\text{MoO}^2$  verglichen, giebt:

	Beobachtung.	Berechnung.
Molybdän	85,23	85,18
Sauerstoff	6,40	6,84
Stickstoff	<u>8,37</u>	<u>7,98</u>
	<u>100,00.</u>	<u>100,00.</u>

Steigert man die Temperatur bis zum Glühen der Porcellanröhre, so erhält man Pseudomorphosen, die ein graues metallglänzendes Aussehen haben. Zur Prüfung auf Sauerstoff wurden diese mit trockenem, luftfreiem Chlorgase behandelt, wobei sich neben Molybdänchlorid auch Molybdänacichlorid bildete.

Eine Verbrennung in Sauerstoff liefs kaum Spuren von Wasserstoff entdecken.

\* I a. 0,1863 Grm. Molybdänsäure gaben 0,1401 Grm. Pseudomorphosen, welche somit 87,38 Proc. Mo enthalten.

b. Zur Controlle wurden davon 0,0865 Grm. mit salpetersaurem Bleioxyd geschmolzen, die Molybdänsäure betrug 0,115 Grm. = 87,35 Proc. Mo.

II. 0,32545 Grm. Pseudomorphosen gaben in Wasserstoff geglüht 0,28475 Grm. Metall und 0,01615 Grm. Wasser, mithin Mo = 87,49. O = 4,41.

	Beobachtung.	Berechnung.
Molybdän	87,42	87,39
Sauerstoff	4,41	4,15
Stickstoff	8,17	8,46
	<u>100,00.</u>	<u>100,00.</u>

Einige andere Pseudomorphosen, welche über 90 Proc. Molybdän enthielten, führe ich nicht auf, da Metall beigemischt war.

Bei Weifsglühhitze wird Molybdänsäure vollständig durch Ammoniakgas zu Metall reducirt.

Die Einwirkung des Ammoniakgases auf Molybdänsäure ist hiernach nicht so einfach als man aus der Zusammensetzung beider hätte folgern können, nämlich  $\text{NH}^3 + \text{MoO}^3 = \text{MoN} + 3\text{HO}$ .

Bei der Temperatur, wo die Einwirkung erfolgt, bildet sich Molybdänamid und saures molybdänsaures Oxyd, welche letztere Verbindung durch Temperaturerhöhungen nach und nach in jene übergeführt werden kann; doch tritt hierbei eine theilweise Zersetzung des  $\text{MoNH}^2$  in MoN und Wasserstoff ein, welche mit Oxyd und Säure in verschiedenen Verhältnissen eine Anzahl von Pseudomorphosen bilden.

Ist alle Molybdänsäure in  $\text{MoO}^2$ , MoN und  $\text{MoNH}^2$  übergeführt, so beginnt das Ammoniakgas auf Molybdänoxyd einzuwirken, welches durch Steigerung der Temperatur begünstigt wird, zugleich aber eine Zerlegung des MoN in Stickstoff und  $\text{Mo}^2\text{N}$  veranlaßt, welches Nitret mit  $\text{MoO}^2$  und MoN, so wie einer ganzen Menge  $\text{MoNH}^2$  in den verschiedensten Verhältnissen erhalten werden kann.

In höheren Temperaturen vermindert sich der Oxydgehalt und durch Stickstoffverlust des  $\text{Mo}^2\text{N}$  bildet sich  $\text{Mo}^3\text{N}$ , welches, nachdem es mit jenen Verbindungen die verschiedensten Verhältnisse durchlaufen hat, bei Weifsglühhitze zu Metall reducirt wird.

Am Schlusse dieser Mittheilungen erwähne ich noch Einiges über das nach verschiedenen Methoden dargestellte Molybdänoxyd.

Glüht man nach Angabe von Berzelius <sup>1)</sup> molybdänsaures Natron mit Chlorammonium, so erhält man nach Entfernung des Chlorammoniums und Chlornatriums einen dunkelbraunen, im Sonnenlichte purpurfarbenen, glänzenden Körper, den man für Molybdänoxyd hielt. Bei sorgfältiger Prüfung zeigte sich jedoch, dafs er Stickstoff und geringe Mengen von Wasserstoff enthielt. Auch beim Glühen von molybdänsaurem Kali oder Ammoniak mit Chlorammonium bildet sich ein nitrethaltiges Oxyd.

Ebenso entstehen beim Glühen von  $\text{NH}^4\text{O}$ ,  $2\text{MoO}^3 + \text{NH}^4\text{O}$ ,  $3\text{MoO}^3 + 3\text{HO}$  in einem bedeckten Platintiegel neben Oxyd geringe Mengen von Molybdännitretamid. Berlin <sup>2)</sup> theilt in einer Arbeit über Molybdän mit, dafs durch Schmelzen des vorhin erwähnten Doppelsalzes mit Molybdänsäure,  $\text{MoO}^2 + 2\text{MoO}^3$  entstände; der auf diese Weise erhaltene braunviolette Körper wurde mit Ammoniaklösung behandelt und im luftleeren Raume getrocknet und zur Prüfung auf Stickstoff mit Kalihydrat geschmolzen, hierbei entwickelte sich deutlich Ammoniak und ist somit auch dieser Körper nicht frei von Molybdännitret.

München den 18. Juli 1857.

1) Lehrbuch Bd. II, S. 348, 5. Ausgabe.

2) Journal f. praktische Chemie von Erdmann u. Marchand Bd. XLIX, S. 444.

## VI. *Beitrag zu Finnlands Mineralogie;* *von A. E. Nordenskiöld.*

(Aus den *Act. soc. scient. fennicae* vom Hrn. Verf. übersandt.)

### I. Untersuchung des Tantalits von Skogböle in Kimito und von Härkäsaari in Tammela.

Ungeachtet der Tantalit von diesen Orten schon mehrmals von den Mineralogen untersucht worden ist, so sind doch verschiedene Fragen rücksichtlich desselben noch nicht befriedigend beantwortet. Schon Ekeberg traf nämlich unter den Tantalmineralien von Skogböle eine Art an, die sich von dem gewöhnlichen, an demselben Ort vorkommenden Tantalit durch ein höheres specifisches Gewicht und ein braunerer Pulver auszeichnete. Bei der Analyse dieser Substanz glaubte Berzelius aus dem von ihm erhaltenen grossen Ueberschufs und aus dem höheren specifischen Gewicht derselben schliessen zu können, dass das Tantalmetall darin nicht als Säure (Ta), sondern als Oxyd (Ta) enthalten sey, weshalb er auch diese Art von der gewöhnlichen unterschied und sie mit dem zuvor von Ekeberg gebrauchten Namen: »Tantalit mit zimmtbraunem Pulver« belegte. Neuere Mineralogen scheinen indess die Selbstständigkeit dieser Art für nicht vollkommen bewiesen zu halten. Was dagegen die andere bei Skogböle vorkommende Tantalit-Art betrifft, so haben genauere Trennungsweisen der Tantalsäure vom Zinnoxid bewiesen, dass sie sich vom Tammela-Tantalit unterscheidet nicht allein dadurch, dass ein grosser Theil des Eisenoxyduls durch Manganoxydul ersetzt, sondern auch durch einen Gehalt von 12 bis 13 Proc. Zinnoxid.

Zur Beantwortung der hiedurch entstehenden Fragen: Finden sich bei Skogböle wirklich zwei verschiedene Arten von Tantalit? und: Ist der zinnhaltige Tantalit von dieser Stelle isomorph mit dem fast zinnfreien von Tam-

mela? war eine genauere Untersuchung einer möglichst grossen Menge Tantalit nothwendig. Hiebei zeigte sich, dafs wirklich zwei verschiedene Arten zu Skogböle vorkommen, von denen indess die eine »Tantalit mit zimtbraunem Pulver« ganz und gar mit dem Tantalit von Tammela zusammenfällt, so wie auch, dafs das specifische Gewicht des Tammela-Tantalits allzu niedrig angenommen worden (7,2 bis 7,4 statt 7,8 bis 8,0), wahrscheinlich in Folge davon, dafs zu dessen Bestimmung Stücke angewandt wurden, die beim Losbrechen des Steines geglüht und darauf längere Zeit der Einwirkung der Luft ausgesetzt waren oder auch eine andere Art von Veränderung und Zersetzung erlitten hatten.

Krystalle des Tantalits von Skogböle sind selten, und, wenn es glückt einige zu finden, sind sie so unvollständig ausgebildet, dafs eine genaue Messung ihrer Winkel nicht möglich ist. Bei Untersuchung derselben findet man indess bald, dafs der Tantalit von diesem Ort in krystallographischer Hinsicht in zwei Arten zerfällt, welche, wie ihr specifisches Gewicht beweist, den beiden, an denselben Orten vorkommenden Tantalverbindungen entsprechen, nämlich:

1. Eine leichtere (spec. Gew. = 7,0 bis 7,1) sehr zinn- und manganhaltige Tantalitart, — *Kimito-Tantalit*.

Obwohl auch deren Krystalle zum rhombischen System gehören, so unterscheiden sie sich doch durch die Ausbildung der bei ihnen vorkommenden Formen bald von den Krystallen des Tammela-Tantalits. Die drei Hexaëdflächen, welche beim Tammela-Tantalit entweder gar nicht ( $0p$ ) oder nur ganz untergeordnet ( $\infty p \infty$ ,  $\infty \bar{p} \infty$ ) vorkommen, begränzen nämlich fast ausschliesslich die Krystalle des Kimito-Tantalits. Pyramid- und Domoflächen treten nur ganz untergeordnet auf, sind öfters matt und glanzlos, so dafs sie sich nur sehr selten und unvollständig zu einer Messung mit dem Reflexionsgoniometer eignen. Die weiterhin angeführten Werthe der Axen und Winkel konnten deshalb auch nicht ganz genau erhalten werden.

Wie schon bemerkt, krystallisirt der Kimito-Tantalit im rhombischen System, und zwar mit folgendem Verhältniß zwischen der längeren Diagonale ( $a$ ), der kürzeren ( $b$ ), und der Hauptaxe ( $c$ )

$$a : b : c = 1 : 0,5508 : 1,2460.$$

Die Krystalle sind fast ausschließlich von den drei Hexaïdflächen ( $0p$ ,  $\infty p \infty$ ,  $\infty \bar{p} \infty$ ) begränzt; die übrigen Formen ( $p$ ,  $\infty p$ ,  $p \infty$ ,  $3p \infty$ ,  $\frac{1}{3}p \infty$ ) kommen nur ganz untergeordnet ausgebildet an den Kanten und Ecken des Hexaïdes vor. Die Winkel zwischen diesen Flächen sind folgende:

	Berechnet.	Beobachtet.
$0p : p \infty$	128° 45',0	128° 45'
$0p : 3p \infty$	104 58,6	105 2
$0p : p$	111 9,9	111 10
$p : p \infty$	125 13,9	125 14
$p : \infty p \infty$	132 26,8	
$p : p \left\{ \begin{array}{l} \text{Polkant.} \\ \text{Winkel} \end{array} \right\}$	95 6,4	
$p : p \left\{ \begin{array}{l} \text{Polkant.} \\ \text{Winkel} \end{array} \right\}$	70 27,8	
$p : p \text{ (Mittelkanten-} \\ \text{Winkel)}$	137 40,2	
$\infty p : \infty p$	122 18,5	

Zwillingskrystalle sind ziemlich allgemein. Die Zwillingsfläche wird von einer Fläche  $x p \infty$  gebildet. Wahrscheinlich ist  $x = \frac{1}{3}$ , in welchem Fall  $\frac{1}{3} p \infty$  die Zwillingsfläche wäre und die Hauptaxen an den Zwillingskrystallen einen Winkel von 105° 58' mit einander bilden würden. Fig. 3 und 4 Taf. III stellen die gewöhnlichsten Formen des Kimito-Tantalits vor; Fig. 5 ist ein Zwillingskrystall desselben Minerals.

Um mit Sicherheit zu ermitteln, ob die oben beschriebenen Krystalle ein beständiges specifisches Gewicht hätten, wurden einige Kimitotantalit-Krystalle untersucht, die

von abhängender Bergart möglichst frei erhalten worden waren. Hiebei erhielt man das spec. Gewicht eines deutlich ausgebildeten Krystalls

welcher wog:	2,007 Grm.	=	7,094
" "	1,8450 "	=	7,082
" "	1,2395 "	=	7,093
" "	0,7796 "	=	7,087
" "	5,3536 "	=	7,071
" "	9,8746 "	=	7,006
" "	6,7636 "	=	7,119

von Stücken eines zerschlagenen Krystalls

welche wogen:	1,5732 Grm.	=	7,074
" "	2,2516 "	=	7,055.

Das etwas größere specifische Gewicht, welches für den zur chemischen Analyse angewandten Kimito-Tantalit erhalten wurde, rührt deutlich von einer geringen Einmischung der anderen bei Skogböle vorkommenden Arten her, und aus demselben Grunde fiel auch das specifische Gewicht von Stücken, die nicht ganz deutlich auskrystallisirt sind, an einzelnen ausgelesenen Brocken desselben Stückes etwas höher und ungleich aus, z. B. an einem undeutlich krystallisirtem Stück

welches wog:	16,3158 Grm.	=	7,144
" "	3,4151 "	=	7,247
" "	1,6900 "	=	7,161
" "	2,6957 "	=	7,247
" "	1,6435 "	=	7,101
" "	1,8258 "	=	7,138

} Brocken  
eines selben  
Stückes.

Schon vor lange veröffentlichte Berzelius eine chemische Untersuchung des Kimito-Tantalits. In Folge der damals gebräuchlichen unvollkommenen Methode, Tantsäure ganz rein darzustellen, übersah er einen grossen Theil des in dem Mineral vorhandenen Zinnoxys, so dass erst spätere in H. Rose's Laboratorium angestellte Untersuchungen eine richtige Ansicht von der Zusammensetzung



der Substanz lieferten. Zu diesen gehört auch v. Vor-  
num's Analyse, welche durch eine Verwechselung als mit  
Tammela-Tantalit ausgeführt angegeben wird, aber deutlich  
mit Tantalit (Kimito-Tantalit mit eingemengtem Tantalit)  
von Skogböle angestellt worden ist. Ein Krystall, wel-  
cher als geschlemmtes Pulver das specifische Gewicht 7,035  
besaß, gab 12,8 Proc. Zinnoxid.

2. Ein schwererer (specifisches Gewicht 7,8 bis 8,0),  
schwach zinn- und manganhaltiger Tantalit, — *Tantalit mit  
zimmtbraunem Pulver*, *Skogbölit* = *Tammela-Tantalit* oder  
*Tantalit*.

Gestützt auf Berzelius's Untersuchung, dieses Mine-  
ral als eine wirklich eigenthümliche Art ansehend, schlug  
ich, da der Name »Tantalit mit zimmtbraunem Pulver«  
nicht zu der neueren mineralogischen Nomenclatur paßt,  
in der *Beschreibung der in Finnland vorkommenden Mi-  
neralien*, den Namen Skogbölit für dasselbe vor. Eine che-  
mische Analyse, welche ich, das Vergnügen hatte, in Hrn.  
H. Rose's Laboratorium mit einer Tantalit-Art von Skog-  
böle von 7,845 bis 7,854 specifisches Gewicht anzustellen,  
folglich mit demselben Mineral, welches von Berzelius  
untersucht worden, zeigte jedoch, daß der sogenannte  
Skogbölit, obwohl verschieden von dem Kimito-Tantalit  
durch einen geringeren Gehalt an Zinnoxid und Mangan-  
oxydul, dennoch seiner chemischen Zusammensetzung nach  
sehr nahe beim Tantalit von Härkäsaari steht. Da überdies,  
wie weiterhin gezeigt werden soll, die Krystallform dieses  
Minerals ganz mit der Form des Tammela-Tantalits über-  
einstimmt, auch das specifische Gewicht des unveränderten  
Tammela-Tantalits weit höher ist als bisher angegeben  
worden, so dürfte gegen die vollkommene Uebereinstim-  
mung dieser Mineralien kein Einwurf gemacht werden  
können.

Der Gang der Analyse war so, wie er gewöhnlich bei  
Untersuchung von Tantalmineralien eingeschlagen wird.  
Das Mineral (3,6314 Grm.) wurde durch Glühen mit sau-  
rem schwefelsaurem Kali zersetzt, das Zinn durch Glühen

der Mineralsäure mit einem Gemenge von kohlensaurem Natron und Schwefel abgeschieden, das Eisen und Mangan durch bernsteinsaures Ammoniak getrennt. Es ergab sich:

Tantalsäure (spec. Gew. 7,812)	84,44 Proc.
Zinnoxid	1,26 "
Kupferoxyd	0,14 "
Eisenoxydul	13,41 "
Manganoxydul	0,96 "
Kalkerde	0,15 "
	<hr/> 100,36 Proc.

Das specifische Gewicht eines größeren Stücks, welches 4,719 Grm. wog, war 7,845, das von 4,390 Grm. grob gepulvertem Mineral gleich 7,854, und das der von fremden Stoffen befreiten, über der Gaslampe mit gewöhnlichem Luftzug geglühten Metallsäure gleich 7,812.

Von dem zu dieser Analyse angewandten Stücke erwies sich der übriggebliebene Theil beim Schleifen ganz gleichförmig und aus einem Zwillingskrystall bestehend (Fig. 9, Taf. III).

Verwandelt man in Berzelius's Analyse des »Tantalits mit zimmtbraunem Pulver« die Oxyde des Eisens und Mangans in Oxydule, so stimmt sie hinlänglich mit der obigen überein, zum Beweise, daß die von ihm und von mir untersuchte Substanz ein und dasselbe Mineral ist. Er erhielt nämlich: 85,85 Ta; 0,80 Sn; 12,97 Fe; 1,61 Mn; 0,56 Ca; 0,72 Si = 102,51. Specifisches Gewicht = 7,655 <sup>1)</sup>. Die von Berzelius analysirte Substanz scheint jedoch, wie es das geringere Gewicht, der größere Mangangehalt und die Fleckigkeit beim Schleifen zeigt, etwas mit Kimito-Tantalit gemengt gewesen zu seyn.

Was dagegen die Krystallform dieser Tantalitart betrifft, so stimmt sie so wenig mit der Form des Tammela-Tantalits, daß man nach der Ausbildung der Flächen durchaus nicht entscheiden kann, ob ein Krystall von Skogböle in Kimito oder von Härkäsaari in Tammela her stammt.

1) *Afhandling. i Fysik, Kemi och Mineral. IV, p. 266 und VI, p. 237.*

$p$ ,  $\bar{p}\frac{2}{3}$ ,  $\bar{p}\frac{1}{2}$ ,  $\bar{p}\infty$ ,  $\frac{1}{6}p\infty$ ,  $3\bar{p}\infty$ ,  $\infty\bar{p}\frac{2}{3}$ ,  $\infty\bar{p}\infty$  und  $\infty p\infty$  sind die Formen, welche man so wohl bei Krystallen von Tammela wie bei denen von Kimito antrifft, und die Winkel, welche man am Skogbölit durch Messung für die gegenseitige Neigung der Flächen erhält, stimmen so genau mit denen, welche N. Nordenskiöld für den Tammela-Tantalit angegeben <sup>1)</sup>, wie es nur die unvollständige Ausbildung der Krystalle zulässt. Zwillingskrystalle finden sich an beiden Fundorten ganz allgemein mit  $\infty p\infty$  als Zwillingsfläche. Spaltbarkeit parallel  $\infty p\infty$  ist kaum merkbar. Fig. 6 Taf. III stellt die gewöhnlichsten Formen des Skogbölits vor; Fig. 7 und 8 sind Doppelkrystalle desselben Minerals; Fig. 9 ein Drillingskrystall im Durchschnitt.

Folgende Bestimmungen des specifischen Gewichtes beweisen schliesslich, dass der Tantalit von Härkäsaari in Tammela wenigstens bisweilen gleich schwer ist wie der Tantalit mit zimtbraunem Pulver. Dass es nicht immer der Fall ist, scheint herzuführen von einer Veränderung, welche das Mineral später erlitt, möglich ganz vereinzelt in Folge der Weise wie der Quarz bei Härkäsaari gewonnen wird. Dieser kleine Quarzbruch wird nämlich nicht durch Sprengung bearbeitet, sondern dadurch, dass man den Stein, nachdem er stark erhitzt worden, mit Wasser übergießt.

Es war das specifische Gewicht eines Krystalls mit glänzenden, unveränderten Flächen,

welcher wog	1,2902	Grm.	von Skogböle:	7,906
"	"	1,049	" " "	7,829
"	"	0,4722	" " "	7,940
"	"	1,1057	" " "	7,986
"	"	2,247	" " "	7,822
"	"	4,719	" " "	7,855
"	"	0,413	" " Härkäsaari <sup>2)</sup>	7,943
"	"	2,872	" " "	7,729
"	"	1,964	" " <sup>3)</sup>	7,356

1) *Act. Soc. Scient. Fenn. T. I, p. 119.*

2) Derselbe Krystall, den N. Nordenskiöld maß.

3) Krystall mit ebenfalls angefressenen Flächen.

von losen Stücken mit angelaufener Bruchfläche, sämmtlich von Härkäsaari:

Gewicht:	3,0443	Grm.	spec.	Gewicht	7,371	} Brocken desselben Stückes
"	2,6706	"	"	"	7,365	
"	2,3356	"	"	"	7,354	} Brocken desselben Stückes
"	2,9335	"	"	"	7,350	
"	1,6784	"	"	"	7,365	} Brocken desselben Stückes
"	2,4976	"	"	"	7,400	
"	1,6164	"	"	"	7,311	} Brocken desselben Stückes.
"	1,9293	"	"	"	7,364	

Aus Obigen ersieht man, daß es zwei Arten von Tantalit giebt, von welchen die eine — Kimito-Tantalit — bloß bei Skogböle in Kimito vorkommt, die andere aber — Tantalit, Tammela-Tantalit — sowohl bei Skogböle als bei Härkäsaari in Tammela.

Der Deutlichkeit wegen will ich hier eine kurze Beschreibung beider Arten geben, und zugleich, da der Name Kimito-Tantalit leicht zu Verwechselungen führen kann, dieses Mineral mit dem Namen *Ixiolit* belegen, hergeleitet von der mit Tantalus verwandten mythologischen Person Ixion.

I. *Ixiolit* (Kimito-Tantalit; N. Nordenskiöld). Chemische Zusammensetzung nicht vollständig bekannt, am nächsten ausgedrückt durch die Formel  $(\text{Fe} + \text{Mn})^2 + (5 \text{Ta} + \text{Sn})^3$ , welche erfordert: 72,51 Ta; 12,79 Sn; 7,38 Fe; 7,32 Mn.

Vor dem Löthrohr in der Zange verändert der Ixiolit sich nicht, wird aber leicht in Borax- und Phosphorsalz gelöst, mit Reactionen auf Eisen und Mangan. Erhitzt man das gesättigte Boraxglas abermals rasch, so wird es unklar und milchig. Reducirt man den Ixiolit mit Soda auf Kohle, so erhält man ganz reichliche Flittern von Zinn.

Rombisch.  $a : b : c = 1 : 0,5508 : 1,2460$ . Die Krystalle sind gewöhnlich hexädrisch und begränzt von  $Op$ ,  $\infty p \infty$ , und  $\infty p \infty$ ; weniger vollständig ausgebildet finden sich die

Formen  $p$ ,  $\infty p$ ,  $\bar{p}\infty$ ,  $3p\infty$  und  $\frac{1}{3}\bar{p}\infty$ .  $p:p$  in der Mittelkante  $137^\circ 40',2$ , in den Polkanten  $95^\circ 6',4$  und  $70^\circ 27',8$ .  $\infty p:\infty p = 122^\circ 18',5$ . Doppelkrystalle sind ganz allgemein mit  $\frac{1}{3}\bar{p}\infty$  als Zwillingfläche.

Specifisches Gewicht = 7,0 bis 7,1; an weniger reinen Stücken findet man es, in Folge von eingemengtem Tantalit, oft etwas höher. Härte 6,0 bis 6,5. Bruch flachmuschlig, zuweilen fast uneben. Schwach metallglänzend; schwarzgrau bis stahlgrau. Pulver braun.

Der Ixiolit ist blofs bei Skogböle in Kimito gefunden worden, zusammen mit Tantalit.

II. *Tantalit*; Ekeberg (Tantalit mit zimmtbraunem Pulver; Ekeberg, Berzelius; Skogbölit, A. Nordenskiöld; Tammela-Tantalit, N. Nordenskiöld).

Die zahlreichen Analysen dieses Minerals entsprechen am nächsten der Formel  $\text{Fe}^2\text{Ta}^5$ , welche erfordert: 85,65 Fe und 14,85 Ta.

Vor dem Löthrohr verhält sich der Tantalit wie Ixiolit, ausgenommen, dafs er nur ganz unbedeutende Reactionen auf Zinn und Mangan liefert.

Rhombisch.  $a:b:c = 1:0,8170:0,6517$ . Die Krystalle sind gewöhnlich begränzt von  $p$  und  $\infty p\frac{2}{3}$ ; weniger vollständig kommen vor  $\infty p\infty$ ,  $\infty \bar{p}\infty$ ,  $p\frac{2}{3}$ ,  $p\frac{1}{2}$ ,  $p\infty$ ,  $\frac{1}{6}\bar{p}\infty$  und  $3p\infty$ .  $p:p$  in der Mittelkante  $91^\circ 44'$ , in den Polkanten  $126^\circ 1'$  und  $112^\circ 31',5$  (N. Nordenskiöld). Zwillingsskrystalle sehr allgemein, mit  $\infty p\infty$  als Zwillingfläche.

Specifisches Gewicht = 7,8 bis 8,0. Ueberdies kommen Krystalle mit angefressenen Flächen von 7,3 bis 7,4 specifischen Gewichtes vor; vermuthlich haben diese eine Veränderung oder Zersetzung erlitten. Härte 6,0 bis 6,5. Bruch meistens uneben. Schwach metallglänzend; undurchsichtig; schwarz. Pulver schwarzbraun bis zimmtbraun.

Der Tantalit ist mit Sicherheit blofs bei Härkäsaari in Tammela gefunden worden und zusammen mit Ixiolit bei Skogböle in Kimito.

Schließlich muß ich noch mit einigen Worten der ganz bemerkenswerthen Gleichheit erwähnen, die zwischen den Axenverhältnissen des Tantalits, Columbits und Wolframs stattfindet. Mittelst der von Brooke und Miller angenommenen Grundformen erhält man nämlich:

	Längere Diagonale.		Kürzere Diagonale.		Hauptaxe.
Tantalit	1	:	0,8170	:	0,6517
Columbit	1	:	0,8297	:	$0,6583 \times \frac{2}{3}$
Wolfram	1	:	0,8314	:	$0,6468 \times \frac{2}{3}$

Dieser Gruppe könnte man vielleicht noch hinzufügen:

Baryt	1	:	0,8146	:	$0,6563 \times 2$
Cölestin	1	:	0,7808	:	$0,6415 \times 2$
Anglesit <sup>1)</sup>	1	:	0,7865	:	$0,6461 \times 2$

Aus folgender Tafel ersieht man noch deutlicher, wie nahe die Grundform des Tantalits,  $\frac{3}{4}p$  vom Wolfram und Columbit, und  $\frac{1}{2}p$  vom Baryt, Cölestin und Anglesit übereinstimmen.

	Mittelkantenwinkel.		Polkantenwinkel.			
Tantalit, $p$	91°	44'	112°	32'	126°	1'
Columbit, $\frac{3}{4}p$	91	45	112	56	125	26
Wolfram, $\frac{3}{4}p$	90	20	113	42	125	54
Baryt, $\frac{1}{2}p$	92	12	112	2	125	52
Cölestin, $\frac{1}{2}p$	92	22	110	40	127	16
Anglesit, $\frac{1}{2}p$	92	32	110	50	126	56

Dafs die Gleichheit dieser Winkel nicht zufällig ist, bestätigt z. B. der Umstand, dafs die Winkel des Tantalits näher mit denen des Baryt übereinstimmen, als die des letzteren Minerals mit denen des Cölestins, dessen Isomorphie mit dem Baryt durchaus nicht bezweifelt werden darf.

Auch das  $p^{\frac{3}{2}}$  ( $a : \frac{3}{2}b : c = 0,8026 : 0,6624 : 1$ ) des Kimito-Tantalits steht den ebengenannten Formen sehr nahe.

- 1) Zu dieser grossen isomorphen Gruppe gehören ausserdem sehr viele andere Substanzen, nicht nur solche, die nach der Formel  $R\ddot{Q}$  zusammengesetzt sind, sondern auch z. B.  $Ka\ddot{N}$ ,  $Ca\ddot{C}$  (Arragonit) u. s. w.

## II. Orthit von Laurinkari bei Åbo.

An der Mündung des Bockholmssund bei Åbo liegt eine Klippe, Laurinkari genannt, welche die Aufmerksamkeit der Mineralogen schon lange auf sich gezogen hat durch die ausgezeichnet schönen Krystalle von Skapolith, welche in einer am Rande der kleinen Granitklippe ausgehenden unbedeutenden Kalkader oder richtiger einem mit Kalkdrusen ausgefüllten Skapolithgang angetroffen werden. Mit Ausnahme von Skapolith, Kalk und Quarz ist dieser Gång ganz arm an fremden Mineralien, so daß mehrere der Substanzen, z. B. Augit, welche den Skapolith beständig zu begleiten pflegen, gar nicht in demselben vorkommen, dagegen andere, wie Flußspath, Apatit, Molybdänit, Sphen, Pyrit, Pyrrhotin, Orthit, nur äußerst spärlich. Unter diesen ist der Orthit besonders deshalb merkwürdig, weil er daselbst von Kalk umgebene Krystalle bildet, die nicht das veränderte und angefressene Aussehen haben, welches den Orthitkrystallen so häufig eigen ist, sondern von glänzenden, wenn auch gekrümmten und unvollständig ausgebildeten Flächen begränzt sind. Da zugleich die Bruchfläche ganz frisch und unverändert ist und die Krystalle selbst umgeben sind von einem weißen grobspathigen Kalk, so scheint es mir, wie wenn das Mineral hier in seiner ursprünglichen unveränderten Gestalt vorkomme. Eine Analyse desselben würde daher auch einen ganz wesentlichen Beitrag zur Feststellung der noch sehr bestrittenen chemischen Zusammensetzung des Orthits liefern und eine nähere Ermittlung seiner Krystallform dürfte ebenfalls nicht ohne Interesse seyn, zumal die Krystalle des eigentlichen Orthits bisher nicht hinreichend deutlich angetroffen worden sind, um eine genaue krystallographische Untersuchung zuzulassen.

Der Orthit von Laurinkari bildet meistens nur kleine in Skapolith eingesprengte Drusen oder Strahlen; ausgebildete Krystalle sind äußerst selten. Er ist von rein schwarzer Farbe, glasglänzend, undurchsichtig. Der Bruch ist flachmuschlich; Strich und Pulver weiß. Härte 6,5,

wenigstens auf einigen Stücken größer als beim Orthoklas. Das spezifische Gewicht eines größeren Stückes, welches 1,758 Grm. wog = 3,427, eines kleineren, welches 0,723 Grm. wog = 3,425. Obgleich man sehr leicht ein außerordentlich reines Material zu einer Analyse bekommen könnte, so ist doch bisher noch keine veröffentlicht.

Die Krystalle waren nicht so deutlich, daß eine ganz genaue Messung mit ihnen vorgenommen werden konnte, aber diese bestätigte doch vollkommen die von Kokscharow aufgestellte Ansicht, daß Orthit und Epidot gleiche Krystallformen besitzen. Sie gehören zum monoklinoëdrischen System, und nennt man  $a$  die Orthodiagonale,  $b$  die Klinodiagonale und  $c$  die Hauptaxe, so erhält man für den Orthit ungefähr das Verhältniß:

$$a : b : c = 1 : 1,5516 : 1,8172$$

$$b : c = 64^{\circ} 18'$$

$\infty p \infty$ ,  $p \infty$ ,  $\frac{1}{2} p \infty$ ,  $2 p \infty$ ,  $-p \infty$ ,  $(p \infty)$ ,  $\frac{1}{2} p$ ,  $p$ ,  $\infty p$  sind die Formen dieser Krystalle, welche entweder schiefe, durch Verlängerung der Orthodiagonale entstehende Prismen, oder noch öfter platte Tafeln bilden (Fig. 10, Taf. III). Auch Zwillingskrystalle kommen vor, obwohl sie sehr selten sind und so undeutlich, daß man ein Gesetz ihrer Bildung nicht daraus ableiten kann. Zwischen diesen Formen finden folgende Winkel statt:

	Berechnet.	Beobachtet <sup>1)</sup> .
$p \infty : 2 p \infty$	154° 34,3	154° 34'
$p \infty : \frac{1}{2} p \infty$	150 16,6	150 17
$p \infty : p$	125 25,0	125 25
$p \infty : \infty p$	111 37,3	111 20
$p : \infty p$	151 12,6	150 40

Vergleicht man die Form des Orthits von Laurinkari mit anderen nahverwandten Mineralien, so erhält man:

- 1) Diese Messungen sind mit dem Reflexionsgoniometer angestellt, theils mit, theils ohne Fernrohr. Wegen der unvollkommenen Ausbildung der Krystalle sind sie jedoch nicht genau.



## Orthit von Laurinkari.

$$a:b:c = 1:1,5516:1,8172 = 0,6445:1:1,1712$$

$$b:c = 64^{\circ} 18'$$

## Epidot, nach Miller (Mohs).

$$a:b:c = 1:1,5766:1,8017 = 0,6343:1:1,1428$$

$$b:c = 64^{\circ} 36'$$

## Uralorthit, nach Kokscharow ).

$$a:b:c = 1:1,5501:1,7814 = 0,6451:1:1,1492$$

$$b:c = 64^{\circ} 5'$$

## Bagrationit, nach Kokscharow ).

$$a:b:c = 1:1,5506:1,7715 = 0,6449:1:1,1426$$

$$b:c = 65^{\circ} 4,8'$$

Epidot, nach Kupffer <sup>1)</sup>).

$$a:b:c = 1:1,5710:1,8231 = 0,6365:1:1,1605$$

$$b:c = 65^{\circ} 36,5'.$$

So weit man aus obigen unvollständigen Messungen schliessen kann, kommt also der Orthit von Laurinkari am nächsten der Form, die Mohs für den Epidot angegeben hat. Ein Vergleich der Messungen von Phillips, Mohs und Kupffer am Epidot zeigt, dass die Formen dieses Minerals sehr veränderlich sind. Es wäre daher nicht wunderbar, wenn auch die Form des Orthits, welche doch vermuthlich aus einer Metamorphose des Epidots entsteht, derselben Veränderlichkeit unterworfen wäre wie das Mineral, aus welchem es sich bildet, und die Verschiedenheit zwischen dem Axenverhältniss des Orthits und Uralorthits dürfte deshalb nicht allein auf einer Unsicherheit der Messungen beruhen, aus welchen dasselbe berechnet ward.

## III. Kassiterit von Pitkäranta.

Bei Pitkäranta hat man Kassiterit oder Zinnerz angetroffen, zuerst in der Grube No. 3 Omilianoff, dann später auch in der Grube No. 4, und es ist besonders am letzteren Ort, wo ausgezeichnet wohl ausgebildete Krystalle vorkommen. Diese unterscheiden sich von den gewöhn-

1) N. v. Kokscharow. Ueber das Krystallsystem des Uralorthits. Verhandl. d. Russ. Mineralog. Gesellschaft 1847.

lichen Kassiteritkrystallen dadurch, daß die bekannte Neigung dieses Minerals zur Bildung von Doppelkrystallen selten an ihnen zu beobachten ist. Auf der Grube No. 4 bilden sie gewöhnlich Gruppen zusammen mit Granat, Chalkopyrit, Pyrit, Malakolit und Quarz, auf welchen man zuweilen kleine Octaëder von Scheelit unterscheiden kann. Theils sind sie umgeben von Chalkopyrit oder Quarz (wo sie dann oft ganz groß, aber undeutlich und unvollständig ausgebildet sind), theils von Kalkspath. Diese von Kalkspath umgebenen Krystalle sind gewöhnlich sehr klein, aber wohl ausgebildet, und begränzt von ebenen, stark glänzenden Pyramidenflächen. Sie sind von dunkelbrauner bis schwarzer Farbe, undurchsichtig oder schwach bräunlich, und, nachdem sie geglüht worden, röthlich durchscheinend. Oft kann man zugleich farblose oder hellbraune durchsichtige Lagen unterscheiden, welche meistens der basischen Endfläche, seltener den Pyramidenflächen parallel sind.

Die zur Messung mit dem Reflexionsgoniometer verwandten Krystalle hielten selten über ein Millimeter im Querschnitt und waren begränzt von ebenen, stark glänzenden Pyramidenflächen. Die Größe der Winkel, welche diese Flächen mit einander bilden, war indess zuweilen von einem Krystall zum andern etwas verschieden, wahrscheinlich in Folge davon, daß jeder auch ganz kleine Krystall dieses Minerals, gleich dem, was man am Turmalin beobachtet hat, eher ein Aggregat von einer Menge fast, aber nicht ganz parallel liegender Krystalllamellen ausmacht, als einen einzigen Krystall. An größeren Krystallen sind daher die Winkel noch bedeutenderen Veränderungen unterworfen, als an kleineren, obgleich auch die Flächen durch ihre Beschaffenheit zu den genauesten Messungen mit dem Reflexionsgoniometer geeignet sind. Die Endfläche war übrigens fast niemals eben, sondern voller Erhöhungen und Vertiefungen.

Folgende Formen wurden von mir an diesen Krystallen mit Sicherheit beobachtet:

$$\frac{1}{4}p, p, 2\frac{1}{2}p, 5p, p\infty, \frac{1}{4}p3, 3p\frac{3}{4}; 0p, \infty p\infty, \infty p, \\ \infty p\frac{3}{4}, \infty p\frac{4}{3}.$$

Ueberdies hat der Hauptmann Gadolin folgende angeführt<sup>1)</sup>:

$$\frac{2}{3}p, 7p, \frac{1}{7}p\frac{1}{6}, \frac{1}{6}p\frac{1}{3}, \frac{1}{2}p\frac{1}{4}, \frac{4}{3}p\frac{3}{4}, \frac{7}{6}p\frac{3}{2}, p3, \infty p\frac{7}{3}, \infty p\frac{1}{8}, \\ \infty p\frac{9}{7}, \infty p\frac{5}{4}, \infty p\frac{6}{3}, \infty p\frac{7}{6}, \infty p\frac{8}{7}, \infty p\frac{11}{10}, \infty p\frac{14}{13}, \infty p\frac{8}{11}.$$

Ob alle diese von Gadolin bestimmten, äußerst entwickelten Formen wirklich vorkommen, kann ich nicht mit Bestimmtheit entscheiden; doch scheinen mir die Zeichen für die Formen, welche nicht mittelst Bestimmung der Zonen, in denen sie liegen, sondern auf Grund von Messungen, die nach Gadolin's eigener Aussage nur unter günstigen Umständen auf 5' sicher sind, entwickelt wurden, nicht vollständig erwiesen zu seyn. Anders verhält es sich dagegen mit einem Theil dieser Formen, welche auf Grund ihres Zonenverhältnisses entwickelt sind, was besonders der Fall ist mit den Flächen, welche in derselben Zone liegen wie  $3p\frac{3}{4}$  und  $3p'\frac{3}{4}$ . Denn so verwickelt diese Zeichen auch sind, kann man sie doch nicht in Zweifel ziehen, da die Lage ihrer Flächen dadurch bestimmt ist, daß sie die Kante zwischen bekannten Pyramiden- und Prismenflächen gerade abstumpfen.

Die einzige Axe kann man mittelst der Methode der kleinsten Quadrate aus den fünf ersten der unten stehenden Winkel so berechnen, daß man zuerst z. B.  $c = 0,6720$  annimmt; mit diesem Werthe erhält man:

	Beobachtet.	Berechnet.	Unterschied
$p : p$	121° 42',0	121° 41',9	+ 0,1
$p : p$	92 55',9	92 55',0	+ 0,9
$3p\frac{3}{4} : 3p\frac{3}{4}$	159 7',2	159 6',5	+ 0,7
$3p\frac{3}{4} : p$	154 17',5	154 17',0	+ 0,5
$3p\frac{3}{4} : 3p\frac{3}{4}$	118 18',3	118 18',4	- 0,1

Diesen Winkeln entsprechen der Reihe nach folgende Differenz-Gleichungen

1) Verhandl. d. K. Rufs. Mineralog. Gesellsch. 1856, S. 184.

$$0,1 + 2999 \quad dc = 0$$

$$0,9 + 5111 \quad dc = 0$$

$$0,7 + 275 \quad dc = 0$$

$$0,5 - 607 \quad dc = 0$$

$$-0,1 + 890 \quad dc = 0.$$

Folglich ist der wahrscheinlichste Werth für  $dc = -0,00024$  und

$$c = 0,67176 \dots = \operatorname{tg} 33^\circ 53',5.$$

Mit diesem Werth der einzigen Axe erhält man folgende Uebersicht über die beobachteten und berechneten Neigungen zwischen den Flächen:

Beobachtet <sup>1)</sup>	Berechnet	Nach Miller	Beobachtet	Berechnet	Nach Miller
$p:p$ (über Polkante)			» » 7',7		
121° 42',3			159° 7,1		
» » 42,8			» » 7,8		
121 41,5			159° 7',2	159° 6',6	159° 6'
» » 42,0			$3p_1^3:3p_2^3$ (über diagonale Polkante)		
121 42,1			118° 18',0		
» » 41,5			» » 18,6		
121° 42',0	121° 42',6	121° 40'	118 18,0		
$p:p$ (über die Spitze)			» » 18,6		
92° 56',0			118 18,0		
» » 56,4			» » 18,7		
92 55,5			118° 18',3	118° 18',6	118° 18'
» » 55,6			$3p_1^3:p$		
92 56,2			154° 17',7		
» » 55,6			» » 17,2		
92° 55',9	92° 56',2	92° 53'	154 17,2		
$3p_1^3:3p_2^3$ (über normale Polkante)			» » 17,8		
159° 6',7			154 17,3		
» » 6,6			» » 17,8		
159 7,2			154° 17',5	154° 17',0	

- 1) Alle diese Messungen sind angestellt mit einem dem Mineralienkabinet der Universität gehörigen Mitscherlich'schen Reflexionsgoniometer. Jede  $\angle$ Winkelangabe ist Mittelzahl von wenigstens vier bei denselben Einstellungen gemachten Ablesungen, und alle  $\angle$ Winkelangaben, bei denen zuerst die Grade voll ausgeschrieben, die andern mit » » bezeichnet sind, wurden durch besondere Einstellung eines und desselben Krystallwinkels erhalten.

Außerdem wurden folgende Winkel gemessen und berechnet, aber nicht der Axenberechnung zum Grunde gelegt, theils weil ich nicht Gelegenheit hatte, sie an einer hinreichenden Anzahl von Krystallen zu messen, theils weil sie von einem zum andern Krystall zu bedeutend verschieden ausfielen.

Beobachtet.	Berechnet.	Nach Miller.	Beobachtet.	Berechnet.	Nach Miller.
$p:3p\frac{3}{2}$ (über d. diagonale Polkante)			$\frac{1}{2}p:\frac{1}{2}p$ (über d. Spitze)		
113° 39',0 39,4			153° 16',7 17,1		
113° 39',2	113° 40',4		153° 16',9 <sup>1)</sup>	153° 16',8	
	$\frac{1}{2}p:\frac{1}{2}p$			$p\infty:p$	
161° 10',7 11',1			150° 52',2 51,8		
161° 10',9	161° 11',6		150° 50',9 51,2		
	$\frac{1}{2}p:p$		150° 51',5	150° 51',3	150° 50'
149° 50',6 49,4				$p\infty:3p\frac{1}{2}$	
149° 50',0 <sup>1)</sup>	149° 49',7		138° 12',1 12,6		
			138° 12',3	138° 12',9	

1) Ungeachtet die Flächen, welche diese beiden Winkel bilden, ganz eben und zu den genauesten Messungen geeignet sind, erhält man doch bei Messung verschiedener Krystalle oder verschiedener Winkel desselben Krystalls sehr ungleiche Werthe, z. B.

$\frac{1}{2}p:\frac{1}{2}p$  an einem Krystall 153° 20',5

» » » 153° 20',7

an einem andern 153° 24',3

» » » 153° 24',0

$\frac{1}{2}p:p$  an einem Krystall 149° 47',6

» » » 149° 47',8

an einem andern 149° 47',0

» » » 149° 46',6

Im Allgemeinen scheint die Lage von  $\frac{1}{2}p$  und  $\frac{1}{2}p3$  sehr veränderlich zu seyn, was auch der Grund ist, weshalb ich in der »Beschreibung der in Finnland vorkommenden Mineralien« gestützt auf einige anscheinend vollkommen zuverlässige Messungen, ein verwickelteres Zeichen für  $\frac{1}{2}p3$  gegeben habe.

## Erklärung der Figuren

Es ist in

Fig. 3

$$c = 0p$$

$$a = \infty p \infty$$

$$b = \infty p \infty$$

$$p = p$$

$$t = 3p \infty$$

$$n = p \infty$$

$$m = \infty p$$

Fig. 6

$$r = \infty p \frac{1}{3}$$

$$b = \infty p \infty$$

$$a = \infty p \infty$$

$$p = p$$

$$v = p \frac{2}{3}$$

$$o = p \frac{1}{2}$$

$$q = 3p \infty$$

$$u = p \infty$$

$$n = \frac{1}{6} p \infty$$

Fig. 10<sup>a</sup> u. 10<sup>b</sup>

$$Z = \infty p$$

$$T = \infty p \infty$$

$$l = 2p \infty$$

$$r = p \infty$$

$$s = \frac{1}{2} p \infty$$

$$e = -p \infty$$

$$n = p$$

$$x = \frac{1}{2} p$$

## Verzeichniss optischer Gegenstände

von

Wilhelm Steeg in Bad Homburg.

Alle Krystallplatten, senkrecht zur optischen Axe geschliffen, zur Beobachtung der Ringsysteme, etc. — Diejenigen, welche eine Beobachtung beider Axen zulassen, werden mit geeigneter Vorrichtung versehen. — Desgleichen die Krystallplatten, parallel und schief mit der Axe geschliffen zur Beobachtung der Hyperbeln, Parallelstreifen, etc. — Würfel von Bergkrystall, Rauchquarz, Turmalin, Topas, Apatit, etc. etc., um die Ringsysteme und Hyperbeln, und bei manchen auch den Dichroismus zu zeigen. — Alle bekannten dichroitischen Krystalle und Salze, theils geschliffen, theils im rohen Zustande den Di-

chroismus zeigend. — Alle die verschiedenen Arbeiten in dünnen Gypsplättchen um die Farbenerscheinungen im Polarisations-Apparate zu beobachten: als, Figuren, Blumen und Sterne; concave Gypsplatten und Gypskeile; polarisirende Kaleidoskope und Polar-Uhren. — Gyps- und Glimmer-Plättchen zur Verwandlung der Linear- und Circular-Polarisation. — Doppelplatten von rechts und links drehendem Bergkrystall. — Hemitrope Doppelspath-Platten und Apparate zur Erklärung der Hemitropie. — Einfache Apparate zur konischen Refraction. — Polariskepe nach Babinet, dergleichen nach Savart. — Doppelbrechende Prismen von Bergkrystall, Doppelspath, etc. — Nicol'sche Prismen in allen Gröſsen. — Turmalinzangen zu allen Preisen. — Dichroiskepe oder dichroiskopische Lupen. — Glimmer- und Glasplatten-Säulen in verschiedenen Gröſsen. — Einfacher Apparat nach Delezenne mit zwei Parallelspiegelchen zu den Interferenzstreifen. — Staubgläser zu den Farbenringen. — Schnell abgekühlte Gläser in allen Gröſsen und Formen. — Würfel und Platten von Flussspath etc. zur Fluorescenz. — Polarisirende Objecte für das Mikroskop, etc. So wie alle hier nicht verzeichneten Apparate zur Polarisation des Lichtes.

Außer vorstehenden selbst verfertigten Gegenständen, liefere ich von den besten Arbeitern alle optischen und physikalischen Instrumente und Apparate.

ge-  
Die-  
sen,  
glei-  
Axe  
trei-  
Tur-  
und  
s zu  
und  
Di-

## W. C. Heraeus in Hanau

Besitzer einer Scheide-Anstalt für Platin, Paladium, Gold und Silber, liefert verarbeitetes Platin 20 Proc. billiger als es bisher in Deutschland üblich war, nämlich das Kilogramm zu 466 $\frac{2}{3}$  Gulden oder das Loth Kölnisch zu 6 Fl. 52 Kr., außerdem bei Bestellung auf ein ganzes Kilo 3 Proc. und bei drei Kilo 5 Proc. Rabatt. Auch das Façonniren wird billigst berechnet. Tiegel z. B., welche

Wasser fassen:	8	15	30 Grm.
wiegen	$\frac{10}{16}$	1	2 Loth Köln.
kosten	5 Fl. 42 K.	8 Fl. 16 K.	11 Fl. 30 K.

Schalen, welche

Wasser fassen	18	30	60 Grm.
wiegen	$\frac{8}{16}$	$\frac{14}{16}$	$\frac{24}{16}$ Loth Köln.
kosten	4 Fl. 8 K.	6 Fl. 56 K.	11 Fl. 30 K.

---

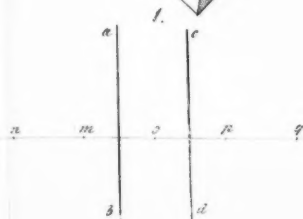
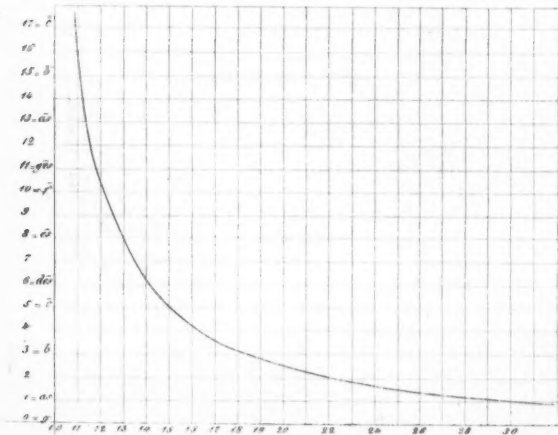
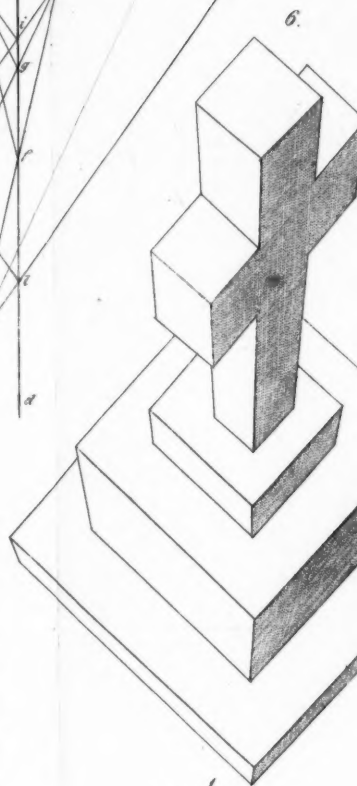
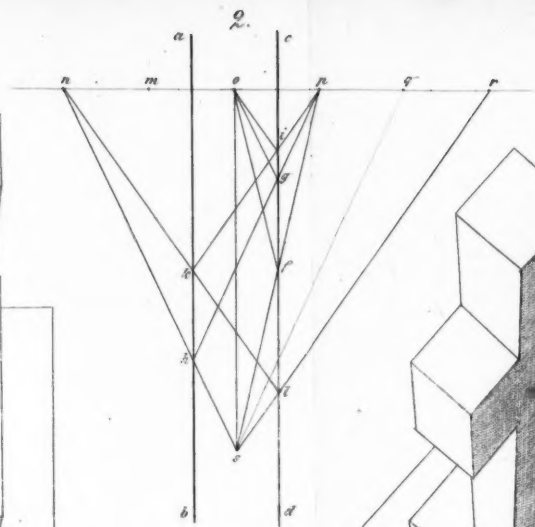
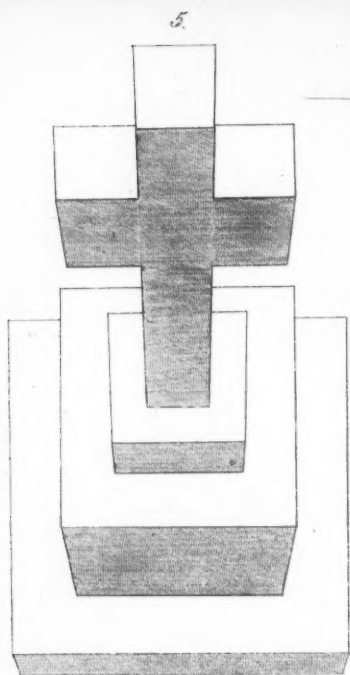
### Reclanration.

Der von F. Zöllner in diesen Annalen Bd. CI, S. 137 angegebene Elektromagnet ist seinem Principe nach derselbe, den ich in Dingler's polytechn. Journ. 1851 April (Bd. 120, S. 358) beschrieben und wegen seiner enormen Tragkraft zur technischen Benutzung empfohlen habe.

E. Romershausen.







A.

